



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 54 859 A 1**

⑲ Aktenzeichen: 100 54 859.8
⑳ Anmeldetag: 6. 11. 2000
㉑ Offenlegungstag: 8. 5. 2002

⑤① Int. Cl.⁷:
B 29 C 65/16
B 29 C 59/16
C 08 J 3/20
C 08 J 3/28
B 23 K 26/00

DE 100 54 859 A 1

⑦① Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:
Sauerer, Wolfgang, Dr., 67134 Birkenheide, DE;
Baierweck, Petra, Dr., 67459 Böhl-Iggelheim, DE;
Grzesch, Steffen, 67112 Mutterstadt, DE; Mattus,
Viktor, Dr., 67227 Frankenthal, DE; Roos, Roland,
67240 Bobenheim-Roxheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Verfahren zum Verbinden von Formteilen

⑤⑦ Verfahren zum Verbinden eines Formteils I aus einem farbmittelhaltigen thermoplastischen Polymeren A mit einem Formteil II aus einem farbmittelhaltigen thermoplastischen Polymeren B durch Laserstrahlung, bei dem

- 1) die Laserstrahlung an der zu verbindenden Stelle durch das Formteil I hindurchgeht und auf das Formteil II auftrifft,
- 2) das Formteil I mindestens ein Farbmittel enthält, welches im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums selektiv absorbiert,
- 3) die im Formteil I enthaltenen Farbmittel und deren Konzentrationen derart ausgewählt werden, daß das Formteil I an der zu verbindenden Stelle für die Laserstrahlung durchlässig ist,
- 4) die im Formteil II enthaltenen Farbmittel und deren Konzentrationen derart ausgewählt werden, daß das Formteil II an der zu verbindenden Stelle die Laserstrahlung absorbiert,
- 5) die in beiden Formteilen I und II enthaltenen Farbmittel und ihre Mengenanteile derart ausgewählt werden, daß die Formteile I und II einen für das menschliche Auge im wesentlichen gleichen Farbeindruck haben.

DE 100 54 859 A 1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Verbinden eines Formteils I aus einem farbmittelhaltigen thermoplastischen Polymeren A mit einem Formteil II aus einem farbmittelhaltigen thermoplastischen Polymeren B durch Laserstrahlung, bei dem

- 1) die Laserstrahlung an der zu verbindenden Stelle durch das Formteil I hindurchgeht und auf das Formteil II auftrifft,
- 2) das Formteil I mindestens ein Farbmittel enthält, welches im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums selektiv absorbiert,
- 3) die im Formteil I enthaltenen Farbmittel und deren Konzentrationen derart ausgewählt werden, daß das Formteil I an der zu verbindenden Stelle für die Laserstrahlung durchlässig ist,
- 4) die im Formteil II enthaltenen Farbmittel und deren Konzentrationen derart ausgewählt werden, daß das Formteil II an der zu verbindenden Stelle die Laserstrahlung absorbiert,
- 5) die in beiden Formteilen I und II enthaltenen Farbmittel und ihre Mengenanteile derart ausgewählt werden, daß die Formteile I und II einen für das menschliche Auge im wesentlichen gleichen Farbeindruck haben.

[0002] Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung dieses Verfahrens zur Herstellung von zusammengesetzten Formteilen III, die aufgebaut sind aus zwei oder mehr einzelnen Formteilen I und II, und schließlich zusammengesetzte Formteile III, die aufgebaut sind aus zwei oder mehr einzelnen Formteilen I und II, erhältlich nach dem genannten Verfahren.

[0003] In zahlreichen Anwendungsgebieten werden Kunststoff-Formteile, z. B. solche mit komplexer oder anspruchsvoller Geometrie, aus mehreren einzelnen Formteilen (auch Füge-teile genannt) zusammengesetzt, wobei die einzelnen Formteile durch verschiedenste Verfahren, u. a. auch Schweißen, miteinander verbunden werden können. Beispiele für Kunststoff-Schweißverfahren sind das Heizelementschweißen, Vibrationschweißen, Rotationsreischweißen, Ultraschallschweißen, Hochfrequenzschweißen und Laserstrahlschweißen.

[0004] Die Erfindung betrifft das Laserstrahlschweißen nach dem Prinzip des Durchstrahlschweißens (auch Überlappungsschweißen genannt). Der Schweißprozeß beruht auf der Absorption der Laserstrahlung an der zu verbindenden Stelle und Bildung einer lokal begrenzten Schmelze. Die Wahl einer geeigneten Materialkombination ist Grundvoraussetzung für das Durchstrahlschweißen: Das erste Füge-teil (Formteil I im Sinne der Erfindung) ist für die Laserstrahlung durchlässig (transmittierend, lasertransparent) aufgrund der kleinen Absorptionskonstante. Es absorbiert die Laserstrahlung also nicht oder nur in untergeordnetem Ausmaß. Das zweite Füge-teil (Formteil II im Sinne der Erfindung) ist aufgrund der hohen Absorptionskonstante undurchlässig oder nur wenig durchlässig für die Laserstrahlung und absorbiert sie (laserabsorbierend). Die Absorptionskonstante der Füge-teile wird je nach Art und Wellenlänge der verwendeten Laserstrahlung üblicherweise durch Zugabe von Additiven, wie etwa Farbmitteln, zum Polymeren, aus dem das jeweilige Füge-teil besteht, eingestellt. Diese Additive absorbieren die Laserstrahlung.

[0005] Beim Durchstrahlschweißen liegen die Füge-teile in der Regel an der zu verbindenden Stelle, der späteren Schweißnaht, übereinander oder sind sonstwie miteinander in Kontakt; es ist auch ein geringer Zwischenraum (meist im µm-Bereich) möglich. Die Laserstrahlung wird auf das erste Füge-teil gerichtet, durchdringt es ungehindert oder fast ungehindert und trifft auf das zweite Füge-teil auf. Dort wird die Laserstrahlung absorbiert und in Wärme umgewandelt. Mit zunehmendem Energieeintrag durch die Laserstrahlung wird das zweite Füge-teil im Bereich des Absorptionsvolumens erwärmt und unter Volumenausdehnung aufgeschmolzen. Die sich bildende Schmelze führt zu einem innigen Kontakt und zu einem Wärmeübergang zwischen den beiden Füge-teilen. Durch diese Wärmeleitung wird das lasertransparente erste Füge-teil ebenfalls erwärmt und unter Volumenausdehnung aufgeschmolzen. Durch Vermischung der Schmelzen (Diffusionsvorgänge und Platzwechselvorgänge in den Schmelzen) entsteht nach dem Abkühlen unter Erstarren der Schmelzen eine dauerhaft feste und dichte Verbindung beider Füge-teile, die Schweißnaht.

[0006] D. Hänsch et al., Kunststoffe 88 (1998), 210-212 beschreibt das Verschweißen von Thermoplastischen Elastomeren (TPE) mit Thermoplasten wie Polyamid, Polyolefinen, Polyestern und Styrolcopolymeren mittels eines Diodenlasers. Nähere Angaben zu Additiven oder Farbmitteln macht Hänsch nicht.

[0007] H. Potente et al., Plastverarbeiter 46 (1995) Nr. 10, 58-64 beschreibt das Durchstrahlverfahren in allgemeiner Form und erwähnt, daß PA6, POM, PP und PMMA geeignet sind. Potente macht keine Angaben zu Additiven oder Farbmitteln.

[0008] Die DE-A 14 79 239 offenbart ein Verfahren zum Verbinden von Folien aus thermoplastischen Kunststoffen durch Laser- oder andere elektromagnetische Strahlung und nennt als absorbierendes Additiv allgemein Farbstoffe oder Farbpigmente und speziell Ruß.

[0009] Die EP-A 126 787 lehrt ein Verfahren zum Stumpfnahschweißen von Kunststoff-Folien und nennt als absorbierende Additive SiO₂, TiO₂, CaCO₃, Al₂O₃ und Ruß in Mengen von je 1 Gew.-%.

[0010] Die DE-A 195 42 328 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Körpern aus schichtweise übereinanderliegenden Platten oder Folien und nennt als transparente Füge-teile PE, SB/PS und Plexiglas sowie als absorbierende Füge-teile schwarz eingefärbtes PE, schwarz eingefärbtes ABS und schwarz eingefärbtes PS. Absorbierende Additive werden nicht genannt.

[0011] Die EP-A 159 169 lehrt ein Verfahren zum Verbinden zweier Kunststoffteile mittels Durchstrahl laserschweißen. Als transparente Kunststoffe werden PP, PA6, PA66 und SAN, alle jeweils ohne absorbierende Additive, genannt. Als absorbierende Kunststoffe werden PP und SAN genannt, die ein absorbierendes Additiv enthalten, insbesondere 0,1 Gew.-% Ruß.

[0012] Die DE-A 198 14 298 offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines Kunststoff-Kraftstofftanks, bei dem mindestens zwei Teilkörper mittels Laserstrahlung verschweißt werden. Dabei ist ein Teilkörper lasertransparent und der andere durch Zusatz von Füllstoffen wie Ruß oder SiO₂ laserabsorbierend.

[0013] Die beschriebenen Verfahren haben den Nachteil, daß das fertige, geschweißte Werkstück aus zwei oder mehr Teilen mit unterschiedlicher Farbe besteht. Der optische Eindruck des fertigen Werkstücks ist demnach farblich inhomogen. Dies ist meist unerwünscht, da der Verbraucher ästhetisch ansprechendere, einfarbige Kunststoffgegenstände bevorzugt.

[0014] Die DE-A 195 10 493 beschreibt ein Werkstück, das durch Verschweißen zweier Werkstückteile aus thermoplastischem Kunststoff wie SAN oder PA mittels Laserstrahlung hergestellt wird. Dabei wird der Absorptionskoeffizient der Werkstückteile durch den Anteil an Additiven wie Glasfasern oder Farbpigmenten eingestellt. Das laserabsorbierende Werkstück enthält 1–2 Gew.-% Farbstoffe.

[0015] Damit die Reflektivität der beiden Werkstückteile für das Spektrum des sichtbaren Lichts im wesentlichen gleich ist (damit also beide Teile eine ähnliche oder gleiche Farbe haben), enthält das lasertransparente Werkstück eine "geringere Pigmentierung", also eine geringere Menge desselben Farbstoffs, wobei zur Menge nichts gesagt wird. Als Farbpigmente werden lediglich "schwarze Farbstoffpigmente" genannt, also Farbmittel, die den gesamten sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums absorbieren.

[0016] Dieses Vorgehen hat den Nachteil, daß große Mengen Ruß oder andere absorbierende schwarze Additive zugefügt werden müssen, um das eine Werkstück laserabsorbierend zu machen. Hohe Additivkonzentrationen verteuern häufig das Werkstück, sind problematisch bei der Einarbeitung in das Polymere und verschlechtern in vielen Fällen die mechanischen und andere Gebrauchseigenschaften des Werkstücks. Außerdem lassen sich nur schwarze und keine farbigen (bunten) Werkstücke herstellen.

[0017] Es bestand die Aufgabe, den geschilderten Nachteilen abzuweichen. Insbesondere bestand die Aufgabe, ein Verfahren zum Verbinden von Formteilen durch Laserstrahlung bereitzustellen, bei dem nur geringe Mengen Farbmittel verwendet werden. Außerdem sollte das fertige, zusammengesetzte Formteil keine wesentlichen Farbunterschiede aufweisen, d. h. die Einzelformteile, aus denen das zusammengesetzte Formteil aufgebaut ist, sollten ungefähr gleichfarbig sein. Demnach sollte das Verfahren mit geringen Farbmittelkonzentrationen auskommen und trotzdem farblich homogene zusammengesetzte Formteile ergeben.

[0018] Darüberhinaus sollten sich mit dem Verfahren auch farbige (bunte, also nicht schwarze) zusammengesetzte Formteile herstellen lassen.

[0019] Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden. Weiterhin wurden die Verwendung dieses Verfahrens zur Herstellung von zusammengesetzten Formteilen III, die aufgebaut sind aus zwei oder mehr einzelnen Formteilen I und II, und schließlich zusammengesetzte Formteile III, die aufgebaut sind aus zwei oder mehr einzelnen Formteilen I und II, erhältlich nach dem genannten Verfahren, gefunden.

[0020] Formteil im Sinne der Erfindung ist beispielsweise ein Spritzgußformteil oder ein tiefgezogenes Formteil, und schließt Folien, Halbzeuge (Tafeln, Rohre, Platten, Stäbe, etc.) ein. Werden z. B. zwei oder mehr Folien mit dem erfindungsgemäßen Verfahren miteinander verbunden, so ist das Verfahrensprodukt, nämlich das zusammengesetzte Formteil, eine Mehrschichtfolie.

i) Die Polymere A und B

[0021] Die einzelnen Formteile I sind aus thermoplastischen Polymeren A, und die einzelnen Formteile II aus thermoplastischen Polymeren B, aufgebaut.

[0022] Als Polymere A bzw. B kommen alle thermoplastischen Polymere in Betracht. Solche Polymere werden beispielsweise im Kunststoff-Taschenbuch, Hrg. Saechtling, 25. Ausgabe, Hanser-Verlag München 1992, insbesondere Kap. 4, und im Kunststoff-Handbuch, Hrg. G. Becker und D. Braun, Bände 1 bis 11, Hanser-Verlag München 1966–1996, beschrieben. Im Kunststoff-Taschenbuch von Saechtling werden auch Bezugsquellen genannt.

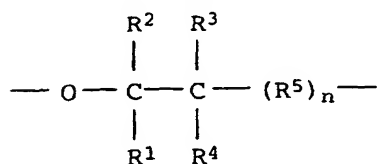
[0023] Die Polymere A und B können gleich oder verschieden sein. Nachstehend seien einige bevorzugte Polymere A bzw. B näher erläutert.

1. Polyoxymethylenhomo- oder -copolymerisate (Polyoxymethylene, POM)

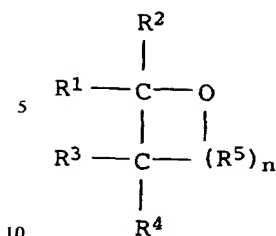
[0024] Derartige Polymerisate sind dem Fachmann an sich bekannt und in der Literatur beschrieben.

[0025] Ganz allgemein weisen diese Polymere mindestens 50 Mol.-% an wiederkehrenden Einheiten $-\text{CH}_2\text{O}-$ in der Polymerhauptkette auf. Die Homopolymeren werden im allgemeinen durch Polymerisation von Formaldehyd oder Trioxan hergestellt, vorzugsweise in der Gegenwart von geeigneten Katalysatoren.

[0026] Im Rahmen der Erfindung werden Polyoxymethylenocopolymerisate bevorzugt, insbesondere solche, die neben den wiederkehrenden Einheiten $-\text{CH}_2\text{O}-$ noch bis zu 50, vorzugsweise 0,1 bis 20 und insbesondere 0,3 bis 10 Mol.-% an wiederkehrenden Einheiten

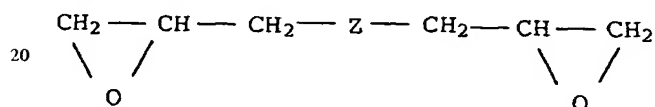


enthalten, wobei R^1 bis R^4 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe oder eine halogensubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen und R^5 eine $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, eine C_1 - bis C_4 -Alkyl- oder C_1 - bis C_4 -Haloalkyl substituierte Methylengruppe oder eine entsprechende Oxymethylengruppe darstellen und n einen Wert im Bereich von 0 bis 3 hat. Vorteilhafterweise können diese Gruppen durch Ringöffnung von cyclischen Ethern in die Copolymerisate eingeführt werden. Bevorzugte cyclische Ether sind solche der Formel



wobei R^1 bis R^5 und n die oben genannte Bedeutung haben. Nur beispielsweise seien Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, 1,3-Butylenoxid, 1,3-Dioxan, 1,3-Dioxolan und 1,3-Dioxepan als cyclische Ether genannt sowie lineare Oligo- oder Polyformale wie Polydioxolan oder Polydioxepan als Comonomere genannt.

- 15 **[0027]** Ebenfalls geeignet sind Oxymethylenpolymerisate, die beispielsweise durch Umsetzung von Trioxan, einem der vorstehend beschriebenen cyclischen Ether mit einem dritten Monomeren, vorzugsweise einer bifunktionellen Verbindung der Formel



wobei Z eine chemische Bindung, -O-, -ORO- ($\text{R} = \text{C}_1$ - bis C_8 -Alkylen oder C_2 - bis C_8 -Cycloalkylen) ist, hergestellt werden.

- 25 **[0028]** Bevorzugte Monomere dieser Art sind Ethylendiglycid, Diglycidylether und Diether aus Glycidylen und Formaldehyd, Dioxan oder Trioxan im Molverhältnis 2 : 1 sowie Diether aus 2 mol Glycidylverbindung und 1 mol eines aliphatischen Diols mit 2 bis 8 C-Atomen wie beispielsweise die Diglycidylether von Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, Cyclobutan-1,3-diol, 1,2-Propandiol und Cyclohexan-1,4-diol, um nur einige Beispiele zu nennen.
- 30 **[0029]** Verfahren zur Herstellung der vorstehend beschriebenen Homo- und Copolymerisate sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben, so daß sich hier nähere Angaben erübrigen.
- [0030]** Die bevorzugten Polyoxymethylenpolymerisate haben Schmelzpunkte von mindestens 150°C und Molekulargewichte (Gewichtsmittelwert) M_w im Bereich von 5000 bis 200000, vorzugsweise von 7000 bis 150000.
- [0031]** Endgruppenstabilisierte Polyoxymethylenpolymerisate, die an den Kettenenden C-C-Bindungen aufweisen, werden besonders bevorzugt.

35

2. Polycarbonate (PC) und Polyester

- [0032]** Geeignete Polycarbonate sind an sich bekannt. Sie sind z. B. entsprechend den Verfahren der DE-B-13 00 266 durch Grenzflächenpolykondensation oder gemäß dem Verfahren der DE-A-14 95 730 durch Umsetzung von Biphenylcarbonat mit Bisphenolen erhältlich. Bevorzugtes Bisphenol ist 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)propan, im allgemeinen – wie auch im folgenden – als Bisphenol A bezeichnet.
- 40 **[0033]** Anstelle von Bisphenol A können auch andere aromatische Dihydroxyverbindungen verwendet werden, insbesondere 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)pentan, 2,6-Dihydroxynaphthalin, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, 4,4'-Dihydroxydiphenylether, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenylmethan, 1,1-Di-(4-hydroxyphenyl)ethan oder 4,4'-Dihydroxydiphenyl sowie Mischungen der vorgenannten Dihydroxyverbindungen.
- 45 **[0034]** Besonders bevorzugte Polycarbonate sind solche auf der Basis von Bisphenol A oder Bisphenol A zusammen mit bis zu 30 Mol-% der vorstehend genannten aromatischen Dihydroxyverbindungen.
- [0035]** Die relative Viskosität dieser Polycarbonate liegt im allgemeinen im Bereich von 1,1 bis 1,5, insbesondere 1,28 bis 1,4 (gemessen bei 25°C in einer 0,5 gew.-%igen Lösung in Dichlormethan).
- 50 **[0036]** Geeignete Polyester sind ebenfalls an sich bekannt und in der Literatur beschrieben. Sie enthalten einen aromatischen Ring in der Hauptkette, der von einer aromatischen Dicarbonsäure herrührt. Der aromatische Ring kann auch substituiert sein, z. B. durch Halogen wie Chlor und Brom oder durch C_1 - C_4 -Alkylgruppen wie Methyl-, Ethyl-, i- bzw. n-Propyl- und n-, i- bzw. tert.-Butylgruppen.
- [0037]** Die Polyester können durch Umsetzung von aromatischen Dicarbonsäuren, deren Estern oder anderer esterbildender Derivate derselben mit aliphatischen Dihydroxyverbindungen in an sich bekannter Weise hergestellt werden.
- 55 **[0038]** Als bevorzugte Dicarbonsäuren sind Naphthalindicarbonsäure, Terephthalsäure und Isophthalsäure oder deren Mischungen zu nennen. Bis zu 10 mol.-% der aromatischen Dicarbonsäuren können durch aliphatische oder cycloaliphatische Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäuren und Cyclohexandicarbonsäuren ersetzt werden.
- 60 **[0039]** Von den aliphatischen Dihydroxyverbindungen werden Dirole mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1,2-Ethandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandiol und Neopentylglykol oder deren Mischungen bevorzugt.
- [0040]** Als besonders bevorzugte Polyester sind Polyalkylenterephthalate, die sich von Alkandiolen mit 2 bis 6 C-Atomen ableiten, zu nennen. Von diesen werden insbesondere Polyethylenterephthalat (PET), Polyethylenaphthalat und Polybutylenterephthalat (PBT) bevorzugt.
- 65 **[0041]** Die Viskositätszahl der Polyester liegt im allgemeinen im Bereich von 60 bis 200 ml/g (gemessen in einer 0,5 gew.-%igen Lösung in einem Phenol/o-Dichlorbenzol-Gemisch (Gew.-Verh. 1 : 1 bei 25°C)).

3. Polyolefine

[0042] Hier sind ganz allgemein Polyethylen und Polypropylen sowie Copolymerisate auf der Basis von Ethylen oder Propylen, ggf. auch mit höheren α -Olefinen zu nennen. Entsprechende Produkte sind unter den Handelsnamen Lupolen® bzw. Novolen® erhältlich. Unter Polyolefinen sollen auch Ethylen-Propylen-Elastomere und Ethylen-Propylen-Terpoly-
mere verstanden werden.

4. Polyacrylate und Polymethacrylate

[0043] Hierunter sind insbesondere Polymethylmethacrylat (PMMA) sowie Copolymere auf der Basis von Methylmethacrylat mit bis zu 40 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomeren genannt, wie sie beispielsweise unter den Bezeichnungen Lucryl® oder Plexiglas® erhältlich sind.

5. Polyamide (PA)

[0044] Geeignet sind Polyamide mit aliphatischem teilkristallinem oder teilaromatischem sowie amorphem Aufbau jeglicher Art und deren Blends, einschließlich Polyetheramiden wie Polyetherblockamiden. Unter Polyamiden im Sinne der vorliegenden Erfindung sollten alle bekannten Polyamide verstanden werden.

[0045] Solche Polyamide weisen im allgemeinen eine Viskositätszahl von 90 bis 350, vorzugsweise 110 bis 240 ml/g auf bestimmt in einer 0,5 gew.-%-igen Lösung in 96 gew.-%-iger Schwefelsäure bei 25°C gemäß ISO 307.

[0046] Halbkristalline oder amorphe Harze mit einem Molekulargewicht (Gewichtsmittelwert) von mindestens 5.000, wie sie z. B. in den amerikanischen Patentschriften 2 071 250, 2 071 251, 2 130 523, 2 130 948, 2 241 322, 2 312 966, 2 512 606 und 3 393 210 beschrieben werden, sind bevorzugt. Beispiele hierfür sind Polyamide, die sich von Lactamen mit 7 bis 13 Ringgliedern ableiten, wie Polycaprolactam, Polycapryllactam und Polylaurinlactam, sowie Polyamide, die durch Umsetzung von Dicarbonsäuren mit Diaminen erhalten werden.

[0047] Als Dicarbonsäuren sind Alkandicarbonsäuren mit 6 bis 12, insbesondere 6 bis 10 Kohlenstoffatomen und aromatische Dicarbonsäuren einsetzbar. Hier seien Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure (= Decandicarbonsäure) und Terephthal- und/oder Isophthalsäure als Säuren genannt.

[0048] Als Diamine eignen sich besonders Alkandiamine mit 6 bis 12, insbesondere 6 bis 8 Kohlenstoffatomen sowie m-Xylylendiamin, Di-(4-aminophenyl)methan, Di-(4-aminocyclohexyl)-methan, 2,2-Di-(4-aminophenyl)-propan oder 2,2-Di-(4-aminocyclohexyl)-propan.

[0049] Bevorzugte Polyamide sind Polyhexamethylenadipinsäureamid (PA 66) und Polyhexamethylensebacinsäureamid (PA 610), Polycaprolactam (PA 6) sowie Copolyamide 6/66, insbesondere mit einem Anteil von 5 bis 95 Gew.-% an Caprolactam-Einheiten. PA 6, PA 66 und Copolyamide 6/66 sind besonders bevorzugt.

[0050] Außerdem seien auch noch Polyamide erwähnt, die z. B. durch Kondensation von 1,4-Diaminobutan mit Adipinsäure unter erhöhter Temperatur erhältlich sind (Polyamid-4,6). Herstellungsverfahren für Polyamide dieser Struktur sind z. B. in den EP-A 38 094, EP-A 38 582 und EP-A 39 524 beschrieben.

[0051] Weitere Beispiele sind Polyamide, die durch Copolymerisation zweier oder mehrerer der vorgenannten Monomeren erhältlich sind, oder Mischungen mehrerer Polyamide geeignet, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist.

[0052] Weiterhin haben sich solche teilaromatischen Copolyamide wie PA 6/6T und PA 66/6T als besonders vorteilhaft erwiesen, deren Triamingehalt weniger als 0,5, vorzugsweise weniger als 0,3 Gew.-% beträgt (siehe EP-A 299 444). Die Herstellung der teilaromatischen Copolyamide mit niedrigem Triamingehalt kann nach den in den EP-A 129 195 und 129 196 beschriebenen Verfahren erfolgen.

[0053] Die nachfolgende nicht abschließende Aufstellung enthält die genannten, so wie weitere Polyamide im Sinne der Erfindung (in Klammern sind die Monomeren angegeben):

- PA 46 (Tetramethylendiamin, Adipinsäure)
- PA 66 (Hexamethylendiamin, Adipinsäure)
- PA 69 (Hexamethylendiamin, Azelainsäure)
- PA 610 (Hexamethylendiamin, Sebacinsäure)
- PA 612 (Hexamethylendiamin, Decandicarbonsäure)
- PA 613 (Hexamethylendiamin, Undecandicarbonsäure)
- PA 1212 (1,12-Dodecandiamin, Decandicarbonsäure)
- PA 1313 (1,13-Diaminotridecan, Undecandicarbonsäure)
- PA MXD6 (m-Xylylendiamin, Adipinsäure)
- PA TMDT (Trimethylhexamethylendiamin, Terephthalsäure)
- PA 4 (Pyrrolidon)
- PA 6 (ϵ -Caprolactam)
- PA 7 (Ethanolactam)
- PA 8 (Capryllactam)
- PA 9 (9-Aminopelargonsäure)
- PA 11 (11-Aminoundecansäure) PA 12 (Laurinlactam)

[0054] Diese Polyamide und ihre Herstellung sind bekannt. Einzelheiten zu ihrer Herstellung findet der Fachmann in Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 19, S. 39–54, Verlag Chemie, Weinheim 1980, sowie Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A21, S. 179–206, VCH Verlag, Weinheim 1992, sowie Stoeckert, Kunststofflexikon, 8. Auflage, S. 425–428, Hanser Verlag München 1992 (Stichwort "Polyamide" und folgende).

[0055] Auf die Herstellung der bevorzugten Polyamide PA 6, PA 66 und Copolyamid 6/66 wird nachfolgend kurz eingegangen.

[0056] Die Polymerisation bzw. Polykondensation der Ausgangsmomere wird vorzugsweise nach den üblichen Ver-

fahren durchgeführt. So kann die Polymerisation des Caprolactams beispielsweise nach den in der DE-A 14 95 198 und DE-A 25 58 480 beschriebenen kontinuierlichen Verfahren erfolgen. Die Polymerisation von AH-Salz zur Herstellung von PA 66 kann nach dem üblichen diskontinuierlichen Verfahren (siehe: Polymerization Processes S. 424-467, insbesondere S. 444-446, Interscience, New York, 1977) oder nach einem kontinuierlichen Verfahren, z. B. gemäß EP-A 129 196, erfolgen.

[0057] Bei der Polymerisation können übliche Kettenregler mitverwendet werden. Geeignete Kettenregler sind z. B. Triacetondiaminverbindungen (siehe WO-A 95/28443), Monocarbonsäuren wie Essigsäure, Propionsäure und Benzoesäure, sowie Basen wie Hexamethyldiamin, Benzylamin und 1,4-Cyclohexyldiamin. Auch C₄-C₁₀-Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure; C₅-C₈-Cycloalkandicarbonsäuren wie Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure; Benzol- und Naphthalindicarbonsäuren wie Isophthalsäure, Terephthalsäure und Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, sind als Kettenregler geeignet.

[0058] Die erhaltene Polymerschmelze wird aus dem Reaktor ausgetragen, gekühlt und granuliert. Das erhaltene Granulat wird einer Nachpolymerisation unterworfen. Dies geschieht in an sich bekannter Weise durch Erwärmen des Granulats auf eine Temperatur T unterhalb der Schmelztemperatur T_s bzw. Kristallitschmelztemperatur T_k des Polyamids. Durch die Nachpolymerisation stellt sich das endgültige Molekulargewicht des Polyamids (messbar als Viskositätszahl VZ, siehe Angaben zur VZ weiter oben) ein. Üblicherweise dauert die Nachpolymerisation 2 bis 24 Stunden, insbesondere 12 bis 24 Stunden. Wenn das gewünschte Molekulargewicht erreicht ist, wird das Granulat in üblicher Weise abgekühlt.

[0059] Entsprechende Polyamide sind unter dem Handelsnamen Ultramid® von BASF erhältlich.

6. Vinylaromatische Polymere

[0060] Das Molekulargewicht dieser an sich bekannten und im Handel erhältlichen Polymeren liegt im allgemeinen im Bereich von 1.500 bis 2.000.000, vorzugsweise im Bereich von 70.000 bis 1.000.000.

[0061] Nur stellvertretend seien hier vinylaromatische Polymere aus Styrol, Chlorstyrol, α-Methylstyrol und p-Methylstyrol genannt; in untergeordneten Anteilen (vorzugsweise nicht mehr als 20, insbesondere nicht mehr als 8 Gew.-%), können auch Comonomere wie (Meth)acrylnitril oder (Meth)acrylsäureester am Aufbau beteiligt sein. Besonders bevorzugte vinylaromatische Polymere sind Polystyrol, Styrol-Acrylnitril-Copolymere (SAN) und schlagzäh modifiziertes Polystyrol (HIPS = High Impact Polystyrene). Es versteht sich, daß auch Mischungen dieser Polymeren eingesetzt werden können. Die Herstellung erfolgt vorzugsweise nach dem in der EP-A-302 485 beschriebenen Verfahren.

[0062] Weiterhin sind ASA-, ABS- und AES-Polymerisate (ASA = Acrylnitril-Styrol-Acrylester, ABS = Acrylnitril-Butadien-Styrol, AES = Acrylnitril-EPDM-Kautschuk-Styrol) besonderes bevorzugt. Diese schlagzähnen vinylaromatischen Polymere seien nachfolgend näher beschrieben.

[0063] Die schlagzähnen vinylaromatischen Polymere enthalten mindestens ein kautschukelastisches Pfropfpolymerisat A und ein thermoplastisches Polymerisat B (Matrixpolymerisat). Bevorzugt werden Pfropfpolymerisate A verwendet, die als Kautschuk

- einen Dienkautschuk auf Basis von Dienen, wie z. B. Butadien oder Isopren,
- einen Alkylacrylatkautschuk auf Basis von Alkylestern der Acrylsäure, wie n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat,
- einen EPDM-Kautschuk auf Basis von Ethylen, Propylen und einem Dien,

oder Mischungen dieser Kautschuke bzw. Kautschukmonomeren enthalten.

[0064] Bevorzugte Pfropfpolymerisate A enthalten, bezogen auf A),

a1) 30 bis 95, bevorzugt 40 bis 90 und besonders bevorzugt 40 bis 85 Gew.-% einer kautschukelastischen Grundstufe aus, bezogen auf a1)

a11) 50 bis 100, bevorzugt 60 bis 100 und besonders bevorzugt 70 bis 100 Gew.-% eines (C₁-C₁₀-Alkyl)esters der Acrylsäure,

a12) 0 bis 10, bevorzugt 0 bis 5 und besonders bevorzugt 0 bis 2 Gew.-% eines polyfunktionellen, vernetzenden Monomeren,

a13) 0 bis 40, bevorzugt 0 bis 30 und besonders bevorzugt 0 bis 20 Gew.-% von einem oder mehreren weiteren monoethylenisch ungesättigten Monomeren,

oder aus a11*) 50 bis 100, bevorzugt 60 bis 100 und besonders bevorzugt 65 bis 100 Gew.-% eines Diens mit konjugierten Doppelbindungen,

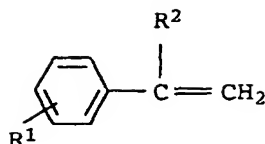
a12*) 0 bis 50, bevorzugt 0 bis 40 und besonders bevorzugt 0 bis 35 Gew.-% von einem oder mehreren monoethylenisch ungesättigten Monomeren,

oder aus a11**) 50 bis 100, bevorzugt 60 bis 100 und besonders bevorzugt 65 bis 100 Gew.-% einer Mischung aus Ethylen, Propylen und einem Dien,

a12**) 0 bis 50, bevorzugt 0 bis 40 und besonders bevorzugt 0 bis 35 Gew.-% von einem oder mehreren weiteren monoethylenisch ungesättigten Monomeren,

a2) 5 bis 70, bevorzugt 10 bis 60 und besonders bevorzugt 15 bis 60 Gew.-% einer Pfropfstufe aus, bezogen auf a2),

a21) 50 bis 100, bevorzugt 60 bis 100 und besonders bevorzugt 65 bis 100 Gew.-% einer Styrolverbindung der allgemeinen Formel



in der R¹ und R² für Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl stehen,

a22) 0 bis 40, bevorzugt 0 bis 38 und besonders bevorzugt 0 bis 35 Gew.-% Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen,

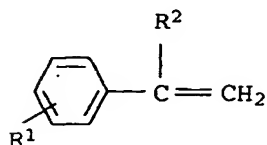
a23) 0 bis 40, bevorzugt 0 bis 30 und besonders bevorzugt 0 bis 20 Gew.-% von einem oder mehreren weiteren monoethylenisch ungesättigten Monomeren.

[0065] Als (C₁-C₁₀-Alkyl)ester der Acrylsäure, Komponente a11), eignen sich vor allem Ethylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und n-Butylacrylat. Bevorzugt sind 2-Ethylhexylacrylat und n-Butylacrylat, ganz besonders bevorzugt ist n-Butylacrylat. Es können auch Mischungen verschiedener Alkylacrylate verwendet werden, die sich in ihrem Alkylrest unterscheiden.

[0066] Vernetzende Monomere a12) sind bi- oder polyfunktionelle Comonomere mit mindestens zwei olefinischen Doppelbindungen, beispielsweise Butadien und Isopren, Divinylester von Dicarbonsäuren wie der Bernsteinsäure und Adipinsäure, Diallyl- und Divinylether bifunktioneller Alkohole wie des Ethylenglycols und des Butan-1,4-diols, Diester der Acrylsäure und Methacrylsäure mit den genannten bifunktionellen Alkoholen, 1,4-Divinylbenzol und Triallylcyanurat. Besonders bevorzugt sind der Acrylsäureester des Tricyclodecenyalkohols (siehe DE-OS 12 60 135), der unter dem Namen Dihydrodicyclopentadienylacrylat bekannt ist, sowie die Allylester der Acrylsäure und der Methacrylsäure.

[0067] Vernetzende Monomere a12) können in den Formmassen je nach Art der herzustellenden Formmassen, insbesondere je nach den gewünschten Eigenschaften der Formmassen, enthalten sein oder nicht. Falls vernetzende Monomere a12) in den Formmassen enthalten sind, so betragen die Mengen 0,01 bis 10, bevorzugt 0,3 bis 8 und besonders bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf a1).

[0068] Bei den weiteren monoethylenisch ungesättigten Monomeren a13), die auf Kosten der Monomeren a11) und a12) im Pfkopf Kern a1) enthalten sein können, handelt es sich beispielsweise um: vinylaromatische Monomere wie Styrol, Styrolerivate der allgemeinen Formel



in der R¹ und R² für Wasserstoff oder C₁- bis C₈-Alkyl stehen;

Acrylnitril, Methacrylnitril;

C₁- bis C₄-Alkylester der Methacrylsäure wie Methylmethacrylat, weiterhin auch die Glycidylester, Glycidylacrylat und -methacrylat;

N-substituierte Maleinimide wie N-Methyl-, N-Phenyl- und N-Cyclohexylmaleinimid;

Acrylsäure, Methacrylsäure, weiterhin Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure sowie deren Anhydride wie Maleinsäureanhydrid;

Stickstoff-funktionelle Monomere wie Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Vinylimidazol, Vinylpyrrolidon, Vinylcaprolactam, Vinylcarbazol, Vinylanilin, Acrylamid und Methacrylamid;

aromatische und araliphatische Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure wie Phenylacrylat, Phenylmethacrylat, Benzylacrylat, Benzylmethacrylat, 2-Phenylethylacrylat, 2-Phenylethylmethacrylat, 2-Phenoxyethylacrylat und 2-Phenoxyethylmethacrylat;

ungesättigte Ether wie Vinylmethylether, sowie Mischungen dieser Monomeren.

[0069] Bevorzugte Monomeren a13) sind Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat, Glycidylacrylat und -methacrylat, Acrylamid und Methacrylamid.

[0070] Anstelle der Grundstufen-Monomere a11) bis a13) kann die Grundstufe a1) auch aus den Monomeren a11*) und a12*) aufgebaut sein. Als Diene mit konjugierten Doppelbindungen, a11*), kommen Butadien, Isopren, Norbornen, und deren halogensubstituierte Derivate, etwa Chloropren, in Betracht. Bevorzugt sind Butadien und Isopren, insbesondere Butadien.

[0071] Als weitere monoethylenisch ungesättigte Monomere a12*) können die Monomere mitverwendet werden, wie sie für die Monomeren a13) bereits genannt wurden.

[0072] Bevorzugte Monomeren a12*) sind Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat, Glycidylacrylat und -methacrylat, Acrylamid und Methacrylamid.

[0073] Der Pfkopf Kern a1) kann auch aus einer Mischung der Monomeren a11) bis a13), und a11*) bis a12*), aufgebaut sein.

[0074] Anstelle der Grundstufen-Monomere a11) bis a13) bzw. a11*) und a12*) kann die Grundstufe a1) auch aus den Monomeren a11**) und a12**) aufgebaut sein. Als Dien in der Monomermischung a11**), welches in Mischung mit Ethylen und Propylen verwendet wird, sind insbesondere Ethylidennorbornen und Dicyclopentadien geeignet.

[0075] Als weitere monoethylenisch ungesättigte Monomere a12**) können die für a13) genannten Monomeren mit-

verwendet werden.

[0076] Der Pfropfkern kann auch aus einer Mischung der Monomeren a11) bis a13) und a11**) bis a12**), oder aus einer Mischung der Monomeren a11*) bis a12*) und a11**) bis a12**), oder aus einer Mischung der Monomeren a11) bis a13), a11*) bis a12*) und a11**) bis a12**), aufgebaut sein.

- 5 [0077] Enthält der Pfropfkern die Monomeren a11) bis a13), so entstehen nach Abmischung mit einem thermoplastischen Polymerisat B) aus Styrol und Acrylnitril (SAN), sogenannte ASA-Formmassen (Acrylnitril-Styrol-Alkylacrylat). Enthält der Pfropfkern die Monomeren a11*) bis a12*), so entstehen nach Abmischung mit einem thermoplastischen Polymerisat B) aus Styrol und Acrylnitril (SAN) Formmassen vom ABS-Typ (Acrylnitril-Butadien-Styrol). Enthält der Pfropfkern die Monomeren a11**) bis a12**), so entstehen nach Abmischung mit einem thermoplastischen Polymeren
10 B) aus Styrol und Acrylnitril (SAN) Formmassen vom AES-Typ (Acrylnitril-EPDM-Styrol). In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich demnach bei den Polymerisaten A um ASA-Pfropfpolymerisate oder um ABS-Pfropfpolymerisate oder um AES-Pfropfpolymerisate, oder um Mischtypen aus ASA, ABS und AES.

- [0078] Bezüglich der Monomeren a21) bzw. a23) sei auf die Ausführungen zu den Komponenten b1) bzw. b3) weiter unten verwiesen. Demnach kann die Pfropfschale a2) auf Kosten der Monomere a21) weitere Monomere a22), oder a23),
15 oder deren Mischungen, enthalten. Bevorzugt ist die Pfropfschale a2) aufgebaut aus Polymerisaten, wie sie weiter unten als bevorzugte Ausführungsformen B/1 bis B/4 das Matrixpolymeren B genannt wurden.

- [0079] Die Herstellung der Pfropfstufe a2) kann unter den gleichen Bedingungen wie die Herstellung der Grundstufe a1) erfolgen, wobei man die Pfropfstufe a2) in einem oder mehreren Verfahrensschritten herstellen kann. Dabei können die Monomeren a21), a22) und a23) einzeln oder in Mischung miteinander zugefügt werden. Das Monomerenverhältnis
20 der Mischung kann zeitlich konstant oder ein Gradient sein. Auch Kombinationen dieser Verfahrensweisen sind möglich. Beispielsweise kann man zunächst Styrol alleine, und danach eine Mischung aus Styrol und Acrylnitril, auf die Grundstufe a2) polymerisieren. Die Bruttozusammensetzung bleibt von den genannten Ausgestaltungen des Verfahrens unberührt.

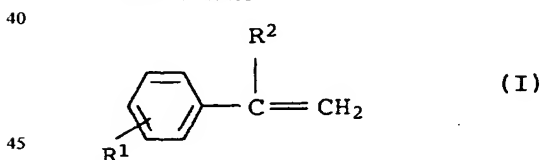
- [0080] Weiterhin eignen sich auch Pfropfpolymerisate mit mehreren "weichen" und "harten" Stufen, z. B. des Aufbaus a1)-a2)-a1)-a2) oder a2)-a1)-a2), vor allem im Falle größerer Teilchen.

- [0081] Soweit bei der Pfropfung nicht gepfropfte Polymere aus den Monomeren a2) entstehen, werden diese Mengen, die in der Regel unter 10 Gew.-% von a2) liegen, der Masse der Komponente A zugeordnet.

- [0082] Die Herstellung der Pfropfpolymerisate A kann auf verschiedene Weise durchgeführt werden, insbesondere in Emulsion, in Mikroemulsion, in Miniemulsion, in Suspension, in Mikrosuspension, in Minisuspension, als Fällungspolymerisation, in Masse oder in Lösung, oder als Kombination zweier Verfahren wie z. B. Masse/Lösung, Lösung/Fällung, Masse/Suspension und Masse/Emulsion. Die Verfahren können kontinuierlich oder diskontinuierlich ausgeführt werden und sind dem Fachmann bekannt. Einzelheiten zu den genannten Polymerisationsverfahren und den erforderlichen Hilfsstoffen wie Emulgatoren, Initiatoren, etc. sind beispielsweise der DE-A 197 52 394 zu entnehmen.

- [0083] Weiterhin enthalten die schlagzähem vinylaromatischen Polymere mindestens ein thermoplastisches Polymerisat B (Matrixpolymerisat). Bevorzugte Polymerisate B werden erhalten durch Polymerisation eines Monomergemisches aus, bezogen auf B),
35

b1) 50 bis 100, bevorzugt 60 bis 95 und besonders bevorzugt 60 bis 90 Gew.-% einer Styrolverbindung der allgemeinen Formel I



in der R¹ und R² für Wasserstoff oder C₁- bis C₈-Alkyl stehen

oder eines (C₁-C₈-Alkyl)esters der Acrylsäure oder Methacrylsäure,

- 50 b2) 0 bis 40, vorzugsweise 5 bis 38 Gew.-% Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen, und

b3) 0 bis 40, vorzugsweise 0 bis 30 Gew.-% von einem oder mehreren weiteren monoethylenisch ungesättigten, von b2) verschiedenen Monomeren.

- [0084] Bevorzugt hat die Komponente B eine Glasübergangstemperatur T_g von 50°C oder darüber. B ist demnach ein hartes Polymeres.

- [0085] Als Styrolverbindung der allgemeinen Formel (I) (Komponente b1)) setzt man vorzugsweise Styrol, α-Methylstyrol sowie außerdem mit C₂-C₈-Alkyl kernalkylierte Styrole wie p-Methylstyrol oder tert.-Butylstyrol, ein. Styrol ist besonders bevorzugt. Es können auch Mischungen der genannten Styrole, insbesondere von Styrol und α-Methylstyrol, verwendet werden.

- 60 [0086] Anstelle der Styrolverbindungen oder in Mischung mit ihnen kommen C₁- bis C₈-Alkylester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure in Betracht, besonders solche, die sich vom Methanol, Ethanol, n- und iso-Propanol, sek., tert.- und iso-Butanol, Pentanol, Hexanol, Heptanol, Octanol, 2-Ethylhexanol und n-Butanol ableiten. Besonders bevorzugt ist Methylmethacrylat.

- [0087] Weiterhin kann die Komponente B auf Kosten der Monomeren b1) und b2) ein oder mehrere weitere, monoethylenisch ungesättigte Monomere b3) enthalten, welche die mechanischen und thermischen Eigenschaften von B in einem gewissen Bereich variieren. Als Beispiele für solche Comonomere seien genannt:

N-substituierte Maleinimide wie N-Methyl-, N-Phenyl- und N-Cyclohexylmaleinimid;

Acrylsäure, Methacrylsäure, weiterhin Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure sowie deren An-

hydride wie Maleinsäureanhydrid;

Stickstoff-funktionelle Monomere wie Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Vinylimidazol, Vinylpyrrolidon, Vinylcaprolactam, Vinylcarbazol, Vinylanilin, Acrylamid und Methacrylamid; aromatische und araliphatische Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure wie Phenylacrylat, Phenylmethacrylat, Benzylacrylat, Benzylmethacrylat, 2-Phenylethylacrylat, 2-Phenylethylmethacrylat, 2-Phenoxyethylacrylat und 2-Phenoxyethylmethacrylat;

ungesättigte Ether wie Vinylmethylether,

sowie Mischungen dieser Monomeren.

[0088] Bevorzugte Komponenten B sind beispielsweise Polystyrol, und Copolymere aus Styrol und/oder α -Methylstyrol und einem oder mehreren der unter b1) bis b3) genannten anderen Monomeren. Bevorzugt sind dabei Methylmethacrylat, N-Phenylmaleinimid, Maleinsäureanhydrid und Acrylnitril, besonders bevorzugt Methylmethacrylat und Acrylnitril.

[0089] Als Beispiele für bevorzugte Komponenten B seien genannt:

B/1: Polystyrol

B/2: Copolymeres aus Styrol und Acrylnitril,

B/3: Copolymeres aus α -Methylstyrol und Acrylnitril,

B/4: Copolymeres aus Styrol und Methylmethacrylat.

[0090] Besonders bevorzugt beträgt der Anteil an Styrol oder α -Methylstyrol, oder der Anteil der Summe aus Styrol und α -Methylstyrol, mindestens 40 Gew.-%, bezogen auf die Komponente B.

[0091] Enthält die Komponente B bevorzugt Styrol und Acrylnitril, so entstehen die bekannten handelsüblichen SAN-Copolymeren. Sie haben in der Regel eine Viskositätszahl VZ (ermittelt nach DIN 53 726 bei 25°C, 0,5 Gew.-% in Dimethylformamid) von 40 bis 160 ml/g, entsprechend einer mittleren Molmasse von etwa 40000 bis 200000 (Gewichtsmittel).

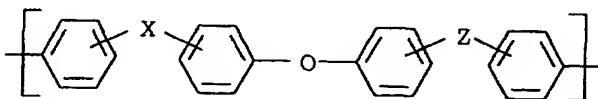
[0092] Die Komponente B kann man in an sich bekannter Weise, z. B. durch Substanz-, Lösung-, Suspensions-, Fällungs- oder Emulsionspolymerisation erhalten. Einzelheiten dieser Verfahren sind z. B. im Kunststoffhandbuch, Hrg. Vieweg und Daumiller, Carl-Hanser-Verlag München, Bd. 1 (1973), S. 37 bis 42 und Bd. 5 (1969), S. 118 bis 130, sowie in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Verlag Chemie Weinheim, Bd. 19, S. 107 bis 158 "Polymerisationstechnik", beschrieben.

[0093] Üblicherweise enthalten die schlagzähnen vinylaromatischen Polymere 5 bis 80, bevorzugt 10 bis 70 und besonders bevorzugt 15 bis 60 Gew.-% des kautschukelastischen Pfropfpolymerisates A und entsprechend 20 bis 95, bevorzugt 30 bis 90 und besonders bevorzugt 40 bis 85 Gew.-% des thermoplastischen Polymeren B.

7. Polyarylenether

[0094] Unter Polyarylenethern sind bevorzugt sowohl Polyarylenether an sich, Polyarylenethersulfide, Polyarylenethersulfone oder Polyarylenetherketone zu verstehen. Deren Arylengruppen können gleich oder verschieden sein und unabhängig voneinander einen aromatischen Rest mit 6 bis 18 C-Atomen bedeuten. Beispiele geeigneter Arylenreste sind Phenylen, Bisphenylen, Terphenylen, 1,5-Naphthylen, 1,6-Naphthylen, 1,5-Anthrylen, 9,10-Anthrylen oder 2,6-Anthrylen. Darunter werden 1,4-Phenylen und 4,4'-Biphenylen bevorzugt. Vorzugsweise sind diese aromatischen Reste nicht substituiert. Sie können jedoch einen oder mehrere Substituenten tragen. Geeignete Substituenten sind beispielsweise Alkyl-, Arylalkyl-, Aryl-, Nitro-, Cyano- oder Alkoxygruppen sowie Heteroaromaten wie Pyridin und Halogenatome. Zu den bevorzugten Substituenten zählen Alkylreste mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen wie Methyl, Ethyl, i-Propyl, n-Hexyl, i-Hexyl, C₁- bis C₁₀-Alkoxyreste wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, n-Butoxy, Arylreste mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen wie Phenyl oder Naphthyl sowie Fluor und Chlor. Diese können neben -O-, z. B. über -S-, -SO-, -SO₂-, -CO-, -N=N-, -COO-, einen Alkylrest oder eine chemische Bindung miteinander verknüpft sein. In den Polyarylenethern können die Arylengruppen auch über unterschiedliche Gruppen miteinander verknüpft sein.

[0095] Zu den bevorzugten Polyarylenethern zählen solche mit wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel



[0096] Ebenso können deren kernsubstituierten Derivate verwendet werden. Als Substituenten kommen vorzugsweise C₁-C₆-Alkyl, wie Methyl, Ethyl oder t-Butyl, C₁-C₆-Alkoxy, wie Methoxy oder Ethoxy, Aryl, insbesondere Phenyl, Chlor oder Fluor in Betracht. Die Variable X kann -SO₂-, -SO-, -S-, -O-, CO-, -N=N-, -RC=CR^a-, -CR^bR^c- oder eine chemische Bindung sein. Die Variable Z kann für -SO₂-, -SO-, -CO-, -O-, -N=N- oder -RC=CR^a stehen. Hierbei stellen R und R^a jeweils Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, z. B. Methyl, n-Propyl oder n-Hexyl, C₁-C₆-Alkoxy, darunter Methoxy, Ethoxy oder Butoxy oder Aryl, insbesondere Phenyl dar. Die Reste R^b und R^c können jeweils Wasserstoff oder eine C₁- bis C₆-Alkylgruppe, insbesondere Methyl, darstellen. Sie können aber auch zu einem C₄- bis C₁₀-Cycloalkylring, bevorzugt Cyclopentyl- oder Cyclohexylring, miteinander verknüpft sein, der seinerseits mit einer oder mehreren Alkylgruppen, vorzugsweise Methyl substituiert sein kann. Daneben können R^b und R^c auch eine C₁- bis C₆-Alkoxygruppe, z. B. Methoxy oder Ethoxy oder eine Arylgruppe, besonders Phenyl, darstellen. Die vorgenannten Gruppen können ihrerseits jeweils mit Chlor oder Fluor substituiert sein.

[0097] Die Polyarylenether können auch Co- oder Blockcopolymere sein, in denen Polyarylenethersegmente und Segmente von anderen thermoplastischen Polymeren wie Polyamiden, Polyestern, aromatischen Polycarbonaten, Polyester-carbonaten, Polysiloxanen oder Polyetherimiden vorliegen. Die Molekulargewichte der Blöcke- bzw. der Pfropfarme in den Copolymeren liegt in der Regel im Bereich von 1000 bis 30 000 g/mol. Die Blöcke unterschiedlicher Struktur können alternierend oder statistisch angeordnet sein. Der Gewichtsanteil der Polyarylenethersegmente in den

Co- oder Blockcopolymeren beträgt im allgemeinen mindestens 3, vorzugsweise mindestens 10 Gew.-%. Der Gewichtsanteil der Polyarylenethersulfone oder -ketone kann bis zu 97 Gew.-% betragen. Bevorzugt werden Co- oder Blockcopolymeren mit einem Gewichtsanteil an Polyarylenethersegmenten mit bis zu 90 Gew.-%. Besonders bevorzugt werden Co- oder Blockcopolymeren mit 20 bis 80 Gew.-% Polyarylenethersegmenten.

5 [0098] Im allgemeinen weisen die Polyarylenether mittlere Molekulargewichte M_n (Zahlenmittel) im Bereich von 10 000 bis 60 000 g/mol und Viskositätszahlen von 30 bis 150 ml/g auf. Die Viskositätszahlen werden je nach Löslichkeit der Polyarylenether entweder in 1 gew.-%iger N-Methylpyrrolidon-Lösung, in Mischungen aus Phenol und o-Dichlorbenzol oder in 96%iger Schwefelsäure bei jeweils 20°C bzw. 25°C gemessen.

[0099] Die Polyarylenether sind an sich bekannt oder können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden.

10 [0100] So lassen sich beispielsweise Polyphenylenether durch oxidative Kupplung von Phenolen herstellen. Polyarylenethersulfone oder -ketone entstehen z. B. durch Kondensation aromatischer Bishalogenverbindungen und den Alkalidoppelsalzen aromatischer Bisphenole. Sie können beispielsweise auch durch Selbstkondensation von Alkalisalzen aromatischer Halogenphenole in Gegenwart eines Katalysators hergestellt werden.

[0101] Bevorzugte Verfahrensbedingungen zur Synthese von Polyarylenethersulfonen oder -ketonen sind beispielsweise in der EP-A-113 112 und 135 130 beschrieben.

[0102] Die bevorzugten Polyarylenether weisen in der Regel einen Schmelzpunkt von mindestens 320°C (Polyarylenethersulfone) bzw. von mindestens 370°C (Polyarylenetherketone) auf.

20 [0103] Erfindungsgemäß können die Formmassen als Komponente A) Polyarylenethersulfone oder -ketone enthalten, die durch Umsetzen eines Polyarylenethersulfons oder -ketons A1) mit einer reaktiven Verbindung erhältlich sind. Die reaktiven Verbindungen enthalten neben einer C,C-Doppel- oder Dreifachbindung eine bzw. mehrere Carbonyl-, Carbonsäure-, Carboxylat-, Säureanhydrid-, Säureimid-, Carbonsäureester-, Amino-, Hydroxyl-, Epoxi-, Oxazolin-, Urethan-, Harnstoff-, Lactam- oder Halogenbenzylgruppe(n).

[0104] Typisch geeignete Verbindungen sind beispielsweise Maleinsäure, Methylmaleinsäure, Itaconsäure, Tetrahydrophthalsäure, deren Anhydride und Imide, Fumarsäure, die Mono- und Diester dieser Säuren, z. B. von C₁-C₁₈-Alkanolen, die Mono- oder Diamide dieser Säuren wie N-Phenylmaleinimid, Maleinsäurehydrazid.

25 [0105] Bevorzugt werden modifizierte Polyarylenethersulfone oder -ketone eingesetzt, die durch Umsetzen von 80 bis 99,9 Gew.-%, insbesondere 90 bis 99 Gew.-% des unmodifizierten Polyarylenethersulfonen oder -ketonen, mit 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-% der reaktiven Verbindung erhalten worden sind.

[0106] Als Radikalstarter können in der Regel die in der Fachliteratur (z. B. J.K. Kochi, "Free Radicals", J. Wiley, New York, 1973) beschriebenen Verbindungen Verwendung finden.

30 [0107] Üblicherweise werden die Radikalstarter in Mengen von etwa 0,01 bis etwa 1 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Polyarylenethersulfone oder -ketone verwendet. Selbstverständlich können auch Mischungen unterschiedlicher Radikalstarter eingesetzt werden.

[0108] Entsprechend modifizierte Polyphenylenether sind u. a. aus der WO 87/00540 bekannt, welche bevorzugt mit Polyamiden als Blendkomponente gemischt werden.

8. Polyurethane, Polyisocyanurate und Polyharnstoffe

40 [0109] Weiche, halbharte oder harte, thermoplastische oder vernetzte Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, beispielsweise Polyurethane, Polyisocyanurate und/oder Polyharnstoffe, insbesondere Polyurethane, sind allgemein bekannt. Ihre Herstellung ist vielfältig beschrieben und erfolgt üblicherweise durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen bei allgemein bekannten Bedingungen. Bevorzugt wird die Umsetzung in Gegenwart von (c) Katalysatoren und/oder (d) Hilfsstoffen durchgeführt. Wenn es sich um geschäumte Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte handelt, so werden diese in Gegenwart von üblichen Treibmitteln (e) hergestellt.

45 [0110] Als Isocyanate (a) kommen die an sich bekannten aromatischen, arylaliphatischen, aliphatischen und/oder cycloaliphatischen organischen Isocyanate, bevorzugt Diisocyanate in Frage.

[0111] Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen (b) können beispielsweise allgemein bekannte Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 60 bis 10000 und einer Funktionalität gegenüber Isocyanaten von 1 bis 8, bevorzugt 2 bis 6 eingesetzt werden (im Falle von thermoplastischen Polyurethanen TPU Funktionalität ca. 2), beispielsweise Polyole mit einem Molekulargewicht von 500 bis 10000, z. B. Polyetherpolyole, Polyesterpolyole, Polyetherpolyesterpolyole, und/oder Diole, Triole und/oder Polyole mit Molekulargewichten kleiner 500.

50 [0112] Als Katalysatoren (c) zur Herstellung der Produkte können gegebenenfalls allgemein bekannte Verbindungen eingesetzt werden, welche die Reaktion von Isocyanaten mit den gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen stark beschleunigen, wobei vorzugsweise ein Gesamtkatalysatorgehalt von 0,001 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der insgesamt eingesetzten gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen (b), verwendet wird, beispielsweise tertiäre Amine und/oder Metallsalze, beispielsweise anorganische und/oder organische Verbindungen des Eisens, Bleis, Zinks, und/oder Zinns in üblichen Oxidationsstufen des Metalls.

55 [0113] Als Hilfsstoffe (d) können gegebenenfalls übliche Substanzen verwendet werden. Genannt seien beispielsweise oberflächenaktive Substanzen, Füllstoffe, Farbstoffe, Pigmente, Flammenschutzmittel, Hydrolyseschutzmittel, fungistatisch und bakteriostatisch wirkende Substanzen sowie UV-Stabilisatoren und Antioxidantien.

60 [0114] Einzelheiten zu Polyurethanen, Polyisocyanuraten und Polyharnstoffen findet der Fachmann im Kunststoff-Handbuch, 3. Auflage, Band 7 "Polyurethane", Hanser Verlag, München 1993.

9. Polylactide

65 [0115] Polylactide, also Polymere der Milchsäure, sind an sich bekannt oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden. Neben Polylactid können auch Co- oder Blockcopolymeren auf der Basis von Milchsäure und weiteren Monomeren verwendet werden. Meist werden lineare Polylactide eingesetzt. Es können aber auch verzweigte Milch-

säurepolymerisate verwendet werden. Als Verzweiger können z. B. mehrfunktionelle Säuren oder Alkohole dienen. Beispielfähig können Polylactide genannt werden, die im wesentlichen aus Milchsäure oder deren C₁- bis C₄-Alkylester oder deren Mischungen sowie mindestens einer aliphatischen C₄- bis C₁₀-Dicarbonsäure und mindestens einem C₃- bis C₁₀-Alkanol mit drei bis fünf Hydroxygruppen erhältlich sind.

5

10. Thermoplastische Elastomere (TPE)

[0116] Thermoplastische Elastomere (TPE) lassen sich wie Thermoplaste verarbeiten, haben jedoch kautschukelastischen Eigenschaften. Es sind TPE-Blockpolymere, TPE-Pfropfpolymere und segmentierte TPE-Copolymere aus zwei oder mehr Monomerbausteinen geeignet. Besonders geeignete TPE sind thermoplastische Polyurethan-Elastomere (TPE-U oder TPU), Styrol-Oligoblock-Copolymere (TPE-S) wie SBS (Styrol-Butadien-Styrol-Blockcopolymer) und SEBS (Styrol-Ethylen-Butylen-Styrol-Blockcopolymer, erhältlich durch Hydrieren von SBS), thermoplastische Polyolefin-Elastomere (TPE-O), thermoplastische Polyester-Elastomere (TPE-E), thermoplastische Polyamid-Elastomere (TPE-A) und insbesondere thermoplastische Vulkanisate (TPE-V). Letztere enthalten z. B. einen Thermoplasten und einen in geringem Ausmaß vulkanisierten Kautschuk. Beispielfähig für TPE-V sei ein Blend aus Polypropylen und gering vulkanisiertem EPDM (Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk) genannt.

10

15

[0117] Einzelheiten zu TPE findet der Fachmann in G. Holden et al., Thermoplastic Elastomers, 2. Auflage, Hanser Verlag, München 1996.

11. Halogenhaltige Polymerisate

20

[0118] Hier sind insbesondere Polymerisate des Vinylchlorids zu nennen, insbesondere Polyvinylchlorid (PVC) wie Hart-PVC und Weich-PVC, und Copolymerisate des Vinylchlorids wie PVC-U-Formmassen.

[0119] Weiterhin kommen fluorhaltige Polymere in Betracht, insbesondere Polytetrafluorethylen (PTFE), Tetrafluorethylen-Perfluorpropylen-Copolymere (FEP), Copolymere des Tetrafluorethylens mit Perfluoralkylvinylether, Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymere (ETFE), Polyvinylidenfluorid (PVDF), Polyvinylfluorid (PVF), Polychlortrifluorethylen (PCTFE), und Ethylen-Chlortrifluorethylen-Copolymere (ECTFE).

25

12. Imidgruppenhaltige Polymere

30

[0120] Imidgruppenhaltige Polymere sind insbesondere Polyimide, Polyetherimide, und Polyamidimide.

13. Cellulosester

[0121] Geeignete Celluloseester sind etwa Celluloseacetat, Celluloseacetobutyrat, und Cellulosepropionat.

35

14. Silicon-Polymere

[0122] Geeignet sind insbesondere Siliconkautschuke. Dabei handelt es sich üblicherweise um Polyorganosiloxane, die zu Vernetzungsreaktionen fähige Gruppen aufweisen. Derartige Polymere werden beispielsweise in Römpp Chemie Lexikon, CD-ROM Version 1.0, Thieme Verlag Stuttgart 1995, beschrieben.

40

[0123] Über die unter Nr. 1 bis 14 genannten Polymere hinaus können auch andere Polymere A und B verwendet werden, wie sie z. B. in den eingangs erwähnten Büchern von Saechtling bzw. Becker und Braun beschrieben werden.

[0124] Es kann auch eine Mischung verschiedener Polymere als Polymer A bzw. Polymer B eingesetzt werden, d. h. das Formteil I oder das Formteil II oder beide Formteile können aus Mischungen verschiedener Polymere bestehen, z. B. aus ein- oder mehrphasigen Polymerblends, welche mindestens zwei der vorgenannten Polymere enthalten. Derartige Blends sind dem Fachmann bekannt.

45

[0125] Das Polymer A oder das Polymer B oder beide Polymere können darüber hinaus übliche Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel enthalten. Dabei sind die Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel nach Art und Menge derart auszuwählen, daß das Formteil I unverändert lasertransparent und das Formteil II unverändert laserabsorbierend ist. Insbesondere ist bei der Auswahl und Dosierung der Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel zu beachten, daß diese das Formteil I nicht laserabsorbierend machen dürfen.

50

[0126] Geeignete Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel sind z. B. Gleit- oder Entformungsmittel, Kautschuke, Antioxidantien, Stabilisatoren gegen Lichteinwirkung, Antistatika, Flammenschutzmittel, oder faser- und pulverförmige Füll- oder Verstärkungsmittel, sowie andere Zusatzstoffe, oder deren Mischungen.

55

[0127] Geeignete Gleit- und Entformungsmittel sind z. B. Stearinsäuren, Stearylalkohol, Stearinsäureester oder -amide, Siliconöle, Metallstearate, Montanwachse und solche auf Basis von Polyethylen und Polypropylen.

[0128] Geeignete Antioxidantien (Wärmestabilisatoren) sind etwa sterisch gehinderte Phenole, Hydrochinone, Arylamine, Phosphite, verschiedene substituierte Vertreter dieser Gruppe, sowie deren Mischungen. Sie sind etwa als Topanol®, Irgafos®, Irganox® oder Naugard® im Handel erhältlich.

60

[0129] Geeignete Stabilisatoren gegen Lichteinwirkung sind z. B. verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole, Benzophenone, HALS (Hindered Amine Light Stabilizers), wie sie z. B. als Tinuvin® kommerziell erhältlich sind.

[0130] Geeignete Antistatika sind beispielsweise Aminderivate wie N,N-Bis(hydroxyalkyl)alkylamine oder -alkylenamine, Polyethylenglycolster oder Glycerinmono- und -distearate, sowie deren Mischungen.

65

[0131] Geeignete Flammenschutzmittel sind z. B. die dem Fachmann bekannten halogenhaltigen oder phosphorhaltigen Verbindungen, Magnesiumhydroxid, roter Phosphor, sowie andere gebräuchliche Verbindungen oder deren Mischungen.

[0132] Als Beispiele für faserförmige bzw. pulverförmige Füll- und Verstärkungsstoffe seien Kohlenstoff- oder Glas-

fasern in Form von Glasgeweben, Glasmatten oder Glasseidenrovings, Schnittglas, Glaskugeln sowie Wollastonit genannt, besonders bevorzugt Glasfasern. Bei der Verwendung von Glasfasern können diese zur besseren Verträglichkeit mit den Blendkomponenten mit einer Schlichte und einem Haftvermittler ausgerüstet sein. Die Einarbeitung der Glasfasern kann sowohl in Form von Kurzglasfasern als auch in Form von Endlossträngen (Rovings) erfolgen.

- 5 [0133] Als teilchenförmige Füllstoffe eignen sich z. B. Ruß, amorphe Kieselsäure, Magnesiumcarbonat (Kreide), gepulverter Quarz, Glimmer, Mica, Bentonite, Talkum, Feldspat oder insbesondere Calciumsilikate wie Wollastonit und Kaolin.

[0134] Die faser-, pulver- bzw. teilchenförmigen Füll- und Verstärkungsstoffe werden üblicherweise in Mengen von 1 bis 60, bevorzugt 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Formteil I bzw. II, verwendet.

- 10 [0135] Insbesondere bei Füll- und Verstärkungsstoffen, Flammenschutzmitteln, Titandioxid, und Mineralien wie Wollastonit, ist zu beachten, daß diese Stoffe das Ausmaß der Laserabsorption bzw. -transmission erheblich verändern können. Ihre Mengen müssen entsprechend gewählt werden.

[0136] Die einzelnen Zusatzstoffe werden, unter Berücksichtigung der oben genannten Einschränkungen hinsichtlich der Laserabsorption, in den jeweils üblichen Mengen verwendet, so daß sich nähere Angaben hierzu erübrigen.

- 15 [0137] Die Herstellung der Formmassen aus Polymer A bzw. B und Zusatz- bzw. Verarbeitungshilfsmitteln kann nach an sich bekannten Mischverfahren erfolgen, beispielsweise unter Aufschmelzen in einem Extruder, Banbury-Mischer, Knetter, Walzenstuhl oder Kalandrier. Die Komponenten können jedoch auch "kalt" verwendet werden und das pulverige oder aus Granulaten bestehende Gemisch wird erst bei der Verarbeitung aufgeschmolzen und homogenisiert.

- 20 [0138] Bevorzugt werden die Komponenten, gegebenenfalls mit den erwähnten Zusatzstoffen, in einem Extruder oder einer anderen Mischvorrichtung bei Temperaturen von 100 bis 320°C unter Aufschmelzen des thermoplastischen Polymeren vermischt, und ausgetragen. Die Verwendung eines Extruders ist besonders bevorzugt, insbesondere eines gleichsinnig drehenden, dichtkämmernden Zweisechneckenextruders.

- [0139] Aus den Formmassen lassen sich Formteile (auch Halbzeuge) aller Art herstellen, die dann mit dem erfindungsgemäßen Verfahren miteinander verbunden werden. Formteil im Sinne der Erfindung ist z. B. ein Spritzgußformteil oder ein tiefgezogenes Formteil, und schließt Folien, Halbzeuge (Tafeln, Rohre, Platten, Stäbe, etc.) ein. Werden z. B. zwei oder mehr Folien mit dem erfindungsgemäßen Verfahren miteinander verbunden, so ist das Verfahrensprodukt, nämlich das zusammengesetzte Formteil, eine Mehrschichtfolie.

ii) Die Laserstrahlung

- 30 [0140] Die beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Laserstrahlung hat im allgemeinen eine Wellenlänge im Bereich von 150 bis 11000, vorzugsweise im Bereich von 700 bis 2000, insbesondere 800 bis 1100 nm.

[0141] Prinzipiell sind alle üblichen Laser geeignet, beispielsweise Gaslaser und Festkörperlaser. Gaslaser sind z. B. (in Klammern ist die typische Wellenlänge der emittierten Strahlung angegeben):

- 35 CO₂-Laser (10600 nm = 10,6 µm)
Argon-Gaslaser (488 nm und 514,5 nm)
Helium-Neon-Gaslaser (543 nm, 632,8 nm, 1150 nm)
Krypton-Gaslaser (330 bis 360 nm, 420 bis 800 nm)
Wasserstoff-Gaslaser (2600 bis 3000 nm)

- 40 Stickstoff-Gaslaser (337 nm)

[0142] Festkörperlaser sind z. B. (in Klammern ist die typische Wellenlänge der emittierten Strahlung):

- Nd : YAG-Laser (Nd³⁺ : Y₃Al₅O₁₂) (1064 nm)
Hochleistungsdioden-Laser (800 bis 1000 nm)
Rubinlaser (694 nm)
45 F₂-Excimerlaser (157 nm)
ArF-Excimerlaser (193 nm)
KrCl-Excimerlaser (222 nm)
KrF-Excimerlaser (248 nm)
XeCl-Excimerlaser (308 nm)
50 XeF-Excimerlaser (351 nm)

sowie frequenzvervielfachte Nd : YAG-Laser mit Wellenlängen von 532 nm (frequenzverdoppelt), 355 nm (frequenzverdreifacht) oder 266 nm (frequenzvervielfacht).

[0143] Die verwendeten Laser werden üblicherweise bei Leistungen von 1 bis 200, bevorzugt 5 bis 100 und insbesondere 10 bis 50 Watt betrieben.

- 55 [0144] Die Energiedichten der eingesetzten Laser werden in der Literatur üblicherweise als sog. "Streckenenergien" angegeben und liegen bei der vorliegenden Erfindung im allgemeinen im Bereich von 0,1 bis 50 J/mm. Die tatsächliche Energiedichte ist definiert als eingebrachte Leistung/erzeugte Schweißfläche.

[0145] Dieser Wert ist dem Verhältnis

- 60 Streckenenergie/Breite der erzeugten Schweißnaht

gleichzusetzen. Die tatsächlichen Energiedichten der verwendeten Laser betragen üblicherweise 0,01 bis 25 J/mm².

- [0146] Die zu wählende Energiedichte hängt u. a. davon ab, ob die zu verbindenden Formteile I und II Füll- oder Verstärkungsstoffe oder andere stark laserabsorbierende Stoffe enthalten. Für Polymere A bzw. B, die keine Füll- oder Verstärkungsstoffe enthalten, betragen die Energiedichten üblicherweise 1 bis 20, insbesondere 3 bis 10 J/mm. Für Polymere A bzw. B, die Füll- oder Verstärkungsstoffe enthalten, betragen sie üblicherweise 3 bis 50, insbesondere 5 bis 20 J/mm.

- 65 [0147] Entsprechende Laser, die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können, sind kommerziell erhältlich.

[0148] Excimerlaser sind besonders gut geeignet für die Projektion (Maskenverfahren). Es ist aber auch möglich, den

Strahl mit beweglichen Spiegeln zu führen (Scannen). Mit homogenem Strahlquerschnitt ist die Bestrahlung einer Maske von etwa 2 cm × 2 cm möglich. Durch Verwendung geeigneter Optiken kann der Strahlquerschnitt aber auch weiter aufgeweitet werden.

[0149] Besonders bevorzugte Laser emittieren im kurzwelligen Infrarot-Bereich. Solche besonders bevorzugten Laser sind Festkörperlaser, insbesondere der Nd : YAG-Laser ($\text{Nd}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) (1064 nm), und Hochleistungsdioden-Laser (800 bis 1000 nm). Der Nd : YAG-Laser, der Hochleistungsdiodenlaser und der CO₂-Laser sind besonders bevorzugt. Dabei eignet sich der CO₂-Laser insbesondere zum Verbinden von Folien. Der Nd : YAG-Laser und der Diodenlaser werden bevorzugt zum Verbinden anderer Formteile verwendet.

[0150] Die Laserstrahlung kann ortsfest (unbewegt) sein und die zu verbindenden Formteile können an der Laserstrahlung vorbei bewegt werden. Ebenso können die Formteile ortsfest (ruhend) sein und die Laserstrahlung kann an den Formteilen vorbei bewegt werden. Dabei kann die Laserstrahlung bewegt werden, indem man den Laser als ganzes, nur den Laserkopf, oder nur die aus dem Laser austretende Laserstrahlung über optische oder optisch-mechanische Vorrichtungen bewegt. Solche Vorrichtungen können z. B. Linsen, Spiegel, lichtleitende Kabel, insbesondere Glasfaserkabel, und andere in der Lasertechnologie gebräuchliche Vorrichtungen, sowie Kombinationen der genannten Vorrichtungen, sein. Es ist auch möglich, daß sich sowohl Laserstrahlung als auch Formteile bewegen.

[0151] Unabhängig von den vorgenannten Ausführungsformen beträgt die relative Bewegungsgeschwindigkeit (nachfolgend kurz "Geschwindigkeit") der Laserstrahlung zu den Formteilen üblicherweise 1 bis 1000 mm/s, bevorzugt 5 bis 200 und insbesondere 10 bis 200 mm/s.

[0152] Erfindungsgemäß werden der Weg der Laserstrahlung und die zu verbindenden Formteile derart zueinander angeordnet, daß die Laserstrahlung an der zu verbindenden Stelle zunächst auf das (lasertransparente) Formteil I trifft, es durchdringt und schließlich auf das (laserabsorbierende) Formteil II aufrifft.

[0153] Die Dicke des zu verbindenden Formteils I beträgt an der zu verbindenden Stelle üblicherweise 0,0005 bis 10, bevorzugt 0,25 bis 5 und insbesondere 0,5 bis 3 mm. Die Dicke des zu verbindenden Formteils II ist in der Regel beliebig wählbar.

[0154] Bezüglich der Laserleistung und der Geschwindigkeit ergeben sich die genannten Ober- und Untergrenzen unter anderem dadurch, daß bei zu hoher Laserleistung bzw. zu geringer Geschwindigkeit sich das Polymermaterial an der zu verbindenden Stelle der Formteile zersetzt (thermische Schädigung), und daß bei zu geringer Laserleistung bzw. zu hoher Geschwindigkeit keine qualitativ hochwertige (also dauerhaft feste und dichte) Schweißnaht mehr möglich ist, da die zum Schweißen erforderlichen Diffusionsvorgänge eine bestimmte Temperatureinwirkzeit erfordern.

[0155] Die Auswahl der geeigneten Verfahrensparameter für das Verschweißen, insbesondere des Lasers, der Wellenlänge, der Laserleistung und der Geschwindigkeit, richtet sich naturgemäß außer nach der Dicke des Formteils I auch nach der chemischen Zusammensetzung der Formteile I und II, insbesondere nach den Polymeren A und B, und nach den Farbstoffen, die in den Formteilen I und II enthalten sind. Dabei ist zu beachten, daß manche Polymere per se lasertransparent sind, während andere Polymere bereits im Naturzustand ohne Zusatz laserabsorbierender Additive einen gewissen Anteil der Laserstrahlung absorbieren. Formteile I aus lasertransparenten Polymeren bzw. enthaltend schwach laserabsorbierende oder in kleiner Menge vorhandene Additive erlauben üblicherweise eine geringere Laserleistung bzw. eine höhere Vorschubgeschwindigkeit als Formteile I aus im Naturzustand laserabsorbierenden Polymeren bzw. enthaltend stark laserabsorbierende oder in großer Menge vorhandene Additive.

[0156] Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die zu verbindenden Formteile I und II vor dem Laserschweißen zu trocknen, um Schweißnahtdefekte durch verdampfendes Wasser zu vermeiden. Das Trocknen kann beispielsweise durch Lagerung der Formteile bei erhöhter Temperatur, insbesondere 40 bis 100°C, erfolgen. Besonders gut lassen sich die Formteile bei erhöhter Temperatur im Vakuum trocknen.

[0157] Das Durchstrahlungslaserschweißen kann in verschiedenen Ausführungsformen durchgeführt werden. Die wichtigsten werden beispielhaft genannt:

Konturschweißen: ist ein sequenzieller Schweißprozess, bei dem der Laserstrahl entlang einer frei programmierbaren Nahtkontur geführt oder das Bauteil relativ zum fest montierten Laser bewegt wird. Die Schweißnahtbreite lässt sich je nach Lasertyp und Optik stark variieren und liegt typischerweise im Bereich von 0,6 bis 5 mm.

Simultanschweißen: dabei wird die linienförmig emittierte Strahlung einzelner Hochleistungsdioden entlang der zu schweißenden Nahtkontur angeordnet. Das Aufschmelzen und Verschweißen der gesamten Kontur erfolgt somit zeitgleich (simultan).

Quasi-Simultan- oder Scan-(Abtast-)Schweißen: ist eine Kombination aus Kontur- und Simultanschweißen. Der Laserstrahl wird mittels galvanometrischer Spiegel (Scanner) mit hoher Geschwindigkeit entlang der Schweißnahtkontur hin und her geführt. Dadurch erwärmt sich der zu verbindende Bereich allmählich und schmilzt auf.

Maskenschweißen: dabei wird ein linienförmiger Laserstrahl quer über die zu verbindenden Teile bewegt. Durch eine zwischen Laser und Bauteil befindliche Maske wird die Strahlung gezielt abgeschattet und trifft nur dort auf die Bauteile, wo sie geschweißt werden sollen. Feinste Strukturen in der Maske erlauben hohe Auflösungen und Schweißnahtbreiten von nur 10 µm.

[0158] Einzelheiten zu den genannten Ausführungsformen des Durchstrahlungslaserschweißens findet man in V. Matius und J. Engel, "Laserstrahlschweißen von Thermoplasten im Durchstrahlverfahren", Firmenschrift der BASF Aktiengesellschaft Ludwigshafen, Technische Information für Experten 07/00, Erscheinungsdatum Nov. 2000.

[0159] Üblicherweise stehen die zu verbindenden Formteile I und II während der Einwirkung der Laserstrahlung an der zu verbindenden Stelle miteinander in Kontakt. Beispielsweise berühren sie sich, indem sie aufeinander oder aneinander liegen. Dabei kann auf die Formteile ein zusätzlicher Anpressdruck einwirken, falls erforderlich. Durch das Aufbringen eines Anpressdruckes auf die Fügenahtkontur während des Schweißprozesses kann man einen Fügezug (häufig auch als Abschmelzweg bezeichnet) erzeugen. Dadurch lassen sich Verzug oder Toleranzen der Formteile I und II oder Einfallstellen im Bereich der Schweißnaht ausgleichen.

[0160] Es ist jedoch auch möglich, zwischen den Formteilen I und II einen geringen Abstand zu lassen (Fügespalt).

iii) Die Farbmittel

5 [0161] Das Formteil I und das Formteil II enthalten Farbmittel. Unter einem Farbmittel versteht man alle farbgebenden Stoffe nach DIN 55 944, welche in anorganische und organische Farbmittel sowie natürliche und synthetische einteilbar sind (s. Römpps Chemie-Lexikon, 1981, 8. Auflage, S. 1237).

[0162] Farbmittel, die den gesamten sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums absorbieren, sind schwarz. Farbmittel, die im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums nicht absorbieren, sind weiß. Farbmittel, die im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums selektiv absorbieren, also nur Teilbereiche des sichtbaren Lichts absorbieren, sind bunt (nicht weiß, nicht schwarz).

10 [0163] Nach DIN 55943 (Sept. 1984) und DIN 55945 (Aug. 1983) ist ein Pigment ein im Anwendungsmedium (hier also im Polymeren A bzw. B) praktisch unlösliches, anorganisches oder organisches, buntes od. unbuntes Farbmittel. Farbstoffe sind in Lösungsmitteln und/oder Bindemitteln (hier also im Polymeren A bzw. B) lösliche, anorganische oder organische, bunte oder unbunte Farbmittel.

15 [0164] Zur Bezeichnung der Farbmittel wird nachfolgend die Nomenklatur der Colour Index (C.I.) verwendet. Alle Farbmittelbezeichnungen wie "Solvent Orange 60" oder "Pigment Red 101" sind C.I.-Bezeichnungen. Der Kürze halber wird der Namensbestandteil "C.I." nachfolgend zuweilen weggelassen.

[0165] Erfindungsgemäß enthält das Formteil I mindestens ein Farbmittel, welches im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums selektiv absorbiert. Das Formteil I enthält also mindestens ein buntes Farbmittel.

20 [0166] Bevorzugt sind die im Formteil I enthaltenen Farbmittel ausgewählt aus den in Tabelle 1 genannten Farbmitteln. Die angegebenen Farbmittelkonzentrationen stellen bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung dar und beziehen sich auf die Gesamtmasse des Formteils I. Spalte 1 von Tabelle 1 entspricht der Aufzählung in Anspruch 2.

Tabelle 1

Farbmittel für Formteil I (lasertransparent)

Farbmittel C.I.	Gruppe	bevorzugte Konz. [Gew.-%]	besonders bevorzug. Konz. [Gew.-%]
Pigment Orange 64	1	0,01 - 0,5	0,015 - 0,05
30 Solvent Orange 60	1	0,01 - 1,0	0,01 - 0,5
Solvent Orange 106	1	0,01 - 1,0	0,01 - 0,5
Solvent Orange 111	1	0,01 - 1,0	0,01 - 0,5
Pigment Red 48	2	0,05 - 1,0	0,05 - 0,5
35 Pigment Red 101	2	0,005 - 0,5	0,01 - 0,3
Pigment Red 144	2	0,005 - 0,5	0,01 - 0,2
Pigment Red 166	2	0,005 - 0,5	0,01 - 0,2
Pigment Red 178	2	0,01 - 0,5	0,01 - 0,05
40 Pigment Red 254	2	0,01 - 1,0	0,03 - 0,5
Solvent Red 52	2	0,01 - 1,0	0,01 - 0,5
Solvent Red 111	2	0,01 - 1,0	0,01 - 0,5
Solvent Red 135	2	0,01 - 1,0	0,01 - 0,5
45 Solvent Red 179	2	0,01 - 1,0	0,01 - 0,5
Pigment Green 7	3	0,0005 - 1,0	0,0005 - 0,5
Pigment Green 17	3	0,01 - 1,0	0,03 - 0,5
Pigment Green 50	3	0,005 - 0,5	0,005 - 0,05
50 Solvent Green 3	3	0,01 - 1,0	0,01 - 0,5

Solvent Green 20	3	0,01 - 1,0	0,01 - 0,5	
Pigment Blue 15	4	0,005 - 1,0	0,01 - 0,5	
Pigment Blue 29	4	0,02 - 5,0	0,2 - 2,0	
Pigment Blue 36	4	0,015 - 0,5	0,015 - 0,25	5
Pigment Yellow 93	5	0,1 - 1,0	0,1 - 0,5	
Pigment Yellow 110	5	0,01 - 1,0	0,03 - 0,5	
Pigment Yellow 150	5	0,0005 - 0,5	0,0005 - 0,25	
Pigment Yellow 180	5	0,01 - 1,0	0,03 - 0,5	10
Pigment Yellow 184	5	0,005 - 0,5	0,005 - 0,25	
Solvent Yellow 21	5	0,005 - 1,0	0,005 - 0,5	
Solvent Yellow 93	5	0,005 - 1,0	0,005 - 0,5	
Pigment Brown 24	5	0,005 - 0,5	0,005 - 0,15	15
Pigment Violet 19	6	0,01 - 1,0	0,03 - 0,5	
Solvent Violet 13	6	0,01 - 1,0	0,01 - 0,5	
Solvent Violet 46	6	0,01 - 1,0	0,01 - 0,5	

[0167] Einige der genannten Farbmittel können in verschiedenen Strukturen vorliegen, die sich geringfügig voneinander unterscheiden. Beispielsweise können Pigmente mit verschiedenen Metallionen verlackt sein, wodurch unterschiedliche Formen des Pigments entstehen. Diese Formen werden gemäß C.I. ggf. durch Anhängen eines Doppelpunkts und einer Ziffer bezeichnet, z. B. Pigment Red 48 für das mit Natrium verlackte Pigment, Pigment Red 48 : 1 mit Calcium verlackt, Pigment Red 48 : 2 mit Barium verlackt, Pigment Red 48 : 3 mit Strontium verlackt, Pigment Red 48 : 4 mit Magnesium verlackt. Die hier genannten C.I.-Farbmittelbezeichnungen sind so zu verstehen, daß sie alle diese Formen bzw. Strukturen umfassen. Sie sind im Colour Index verzeichnet. Pigment Red 48 : 3 ist besonders bevorzugt.

[0168] Im Falle schwarzer Formteile enthält das Formteil I mindestens zwei der in Tabelle 1 genannten Farbmittel.

[0169] Bevorzugt enthält das Formteil I insgesamt (Summe aller Farbmittel) 0,01 bis 5, besonders bevorzugt 0,015 bis 2 und ganz besonders bevorzugt 0,02 bis 0,4 Gew.-% an Farbmitteln.

[0170] Bevorzugt sind die im Formteil II enthaltenen Farbmittel ausgewählt aus Ruß, Knochenkohle, C.I. Pigment Black 11 und den für das Formteil I genannten Farbmitteln (siehe Tabelle 1). Die in Tabelle 2 angegebenen Farbmittelkonzentrationen stellen bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung dar und beziehen sich auf die Gesamtmasse des Formteils II. Spalte 1 von Tabelle 2 entspricht der Aufzählung in Anspruch 3.

Tabelle 2

Farbmittel für Formteil II (laserabsorbierend)

Farbmittel (ggf. C.I.)	bevorzugte Konzentration [Gew.-%]
Ruß	mindestens 0,01
Knochenkohle	mindestens 0,01
Pigment Black 11	mindestens 0,01
alle in Tabelle 1 genannten Farbmittel	über der in Tabelle 1, Spalte 3, genannten Obergrenze

[0171] Beim laserabsorbierenden Formteil II ist bezüglich der Obergrenze der bevorzugten Farbmittelkonzentration lediglich zu beachten, daß die Laserstrahlung eine gewisse Mindesteindringtiefe in das Formteil II haben muss, damit sich die zum Verschweißen erforderliche Schmelze bilden kann. Sehr hohe Farbmittelkonzentrationen im Formteil II würden dazu führen, daß die Laserstrahlung nur an der Grenzfläche Formteil I/Formteil II absorbiert wird, wodurch keine bzw. zu wenig Schmelze und damit gar keine oder eine mangelhafte Schweißnaht entsteht.

[0172] Als Ruße kommen insbesondere solche in Frage, die ein Porenvolumen, bestimmt mittels DBP-Absorption (DBP = Dibutylphthalat) gemäß DIN 53 601, von 10 bis 300, bevorzugt 40 bis 150 und insbesondere 90 bis 120 ml/100 g, aufweisen.

[0173] Die DBP-Adsorptionsrate wird im allgemeinen nach DIN 53 601 oder ASTM-D 2414 bestimmt und stellt ein Maß für die Struktur des jeweiligen Rußes dar. Unter Struktur versteht man die Verkettung von Rußprimärteilchen zu Aggregaten. Zur Bestimmung dieser Kenngröße wird zu 10 g Pigmentruß, der in einem Knetter mit meßbarer Kraftübertragung (Plastographen) vorgelegt wird, so lange Dibutylphthalat zugetropft, bis das maximale Drehmoment (Netzpunkt des Rußes) überschritten ist.

[0174] Bevorzugt sind Ruße mit einer spezifischen Oberfläche nach BET (gemäß DIN 60 132 oder ASTM D 3037) von mindestens 10 bis 1000, bevorzugt 30 bis 500, insbesondere 100 bis 300 m²/g.

[0175] Weiterhin sind Ruße mit einer Iodadsorption (gemäß DIN 53 582 oder ASTM-D 1510) von 23 bis 500 bevorzugt.

[0176] Außerdem bevorzugt sind Ruße mit einem pH-Wert, bestimmt nach DIN EN ISO 787/9 bzw. ASTM D 1512, von 1 bis 14, insbesondere 3 bis 11.

[0177] Die mittlere Primärteilchengröße beträgt üblicherweise 5 bis 500, vorzugsweise 10 bis 100 und insbesondere 14 bis 60 nm.

[0178] Derartige Rußtypen sind z. B. unter dem Warenzeichen Printex® (von Degussa AG) oder Raven® (von Colum-

bian) erhältlich.

[0179] Knochenkohle ist ein mineralisches Schwarzpigment enthaltend elementaren Kohlenstoff, und wird auch als Knochen schwarz, Elfenbeinschwarz oder C.I. Pigment Black 9 bezeichnet. Bevorzugte Knochenkohlen enthalten 70 bis 90, insbesondere 75 bis 85 Gew.-% Calciumphosphat und 10 bis 30, insbesondere 15 bis 25 Gew.-% Kohlenstoff. Bevorzugte Knochenkohlen haben eine Dichte von 2,3 bis 2,8, insbesondere 2,4 bis 2,6 g/ml, und eine Teilchengröße von 1 bis 50, insbesondere 2 bis 25 µm.

[0180] Bevorzugt enthält das Formteil II insgesamt (Summe aller Farbmittel) mindestens 0,01 Gew.-% an Farbmitteln.

[0181] Erfindungsgemäß werden die im Formteil I enthaltenen Farbmittel und deren Konzentrationen so ausgewählt, daß das Formteil I an der zu verbindenden Stelle für die Laserstrahlung durchlässig ist.

[0182] Dabei bedeutet der Anspruchswortlaut "für die Laserstrahlung durchlässig", daß die Laserstrahlung vom Formteil I nicht oder nur in untergeordnetem Ausmaß absorbiert wird, das Formteil I demnach die Laserstrahlung vollständig oder überwiegend durchläßt. Insbesondere absorbiert das Formteil I nicht mehr als 40% der Laserstrahlung.

[0183] Erfindungsgemäß sind die im Formteil II enthaltenen Farbmittel und deren Konzentrationen so ausgewählt, daß das Formteil II an der zu verbindenden Stelle die Laserstrahlung absorbiert.

[0184] Dabei bedeutet der Anspruchswortlaut "die Laserstrahlung absorbiert", daß die Laserstrahlung vom Formteil II vollständig oder überwiegend absorbiert wird, das Formteil II demnach die Laserstrahlung nicht oder nur in untergeordnetem Ausmaß durchläßt. Insbesondere läßt das Formteil II nicht mehr als 40% der Laserstrahlung durch.

[0185] Zur Ausführung der Erfindung sind beispielsweise die in den obigen Tabellen 1 und 2 enthaltenen Farbmittel und Mengenangaben (Konzentrationsbereiche) geeignet. Anhand dieser Angaben und seines Fachwissens kann der Fachmann leicht weitere geeignete Farbmittel und deren Konzentrationen ermitteln. Er kann beispielsweise aus einem Polymeren und einer bestimmten Menge eines Farbmittels eingefärbte Probekörper (etwa Platten von 2 mm Dicke) herstellen und ihre Transmission T, Reflexion R und Absorption A für Laserlicht einer bestimmten Wellenlänge messen. Es gilt: $T + R + A = 100\%$. Farbmittel mit einer hohen Transmission sind für das lasertransparente Formteil I geeignet, Farbmittel mit einer hohen Absorption eignen sich für das laserabsorbierende Formteil II. Außer durch die Auswahl des Farbmittels kann der Fachmann die Transmission bzw. Absorption selbstverständlich auch durch Kombination mehrerer Farbmittel, und durch Variation der Farbmittelkonzentration(en), einstellen.

[0186] Falls der gewünschte Farbeindruck der Formteile I und II schwarz ist, enthält das Formteil I mindestens zwei der für Formteil I genannten Farbmittel. Der schwarze Farbeindruck des Formteils I entsteht im wesentlichen durch Überlagerung der Farben der zwei oder mehr Farbmittel zu Schwarz als Gesamtfarbeindruck.

[0187] Erfindungsgemäß werden aus den genannten Farbmitteln die Farbmittel und ihre Mengenteile derart ausgewählt, daß die Formteile I und II einen für das menschliche Auge im wesentlichen gleichen Farbeindruck haben.

[0188] Dabei bedeutet der Anspruchswortlaut "für das menschliche Auge im wesentlichen gleicher Farbeindruck", daß die Formteile für den ungeübten Beobachter eine ungefähr gleiche Farbe haben. Es ist also ein Beobachter mit durchschnittlicher Farbwahrnehmung gemeint, wie es der Endverbraucher von Kunststoffserzeugnissen ist. Der Wortlaut bedeutet demnach nicht, daß ein koloristisch geschulter Fachmann oder ein Fachmann für Polymereinfärbungen keine Unterschiede zwischen den Formteilen erkennen kann, und er bedeutet nicht, daß sich mit den Methoden der Farbmimetrik (messende Beurteilung von Farben, z. B. nach dem CIE-System, CIE = Commission Internationale d'Eclairage) keine Unterschiede feststellen lassen.

[0189] Nachfolgend wird anhand konkreter Anwendungen 1 bis 5 erläutert, wie der Fachmann die geeigneten Farbmittel derart auswählen kann, daß die Formteile I und II einen für das menschliche Auge im wesentlichen gleichen Farbeindruck haben. Die angegebenen Farbmittelkonzentrationen stellen bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung dar und beziehen sich auf die Gesamtmasse des Formteils I bzw. II.

– Anwendung 1: beide Formteile I und II aus teilkristallinen oder kristallinen Polymeren wie Polyamid, Polybutylenterephthalat, Polyoxymethylen oder Polypropylen; gewünschter Farbeindruck beider Formteile: schwarz

[0190] Formteil I (lasertransparent): Die Auswahl kann anhand der folgenden Tabellen 3 und 4 und der nachfolgenden Erläuterungen vorgenommen werden.

Tabelle 3

geeignete Farbmittel für lasertransparente, teilkristalline oder kristalline, schwarze Polymere (z. B. PA, PBT, POM, PP)

Farbmittel (C.I.)	Gruppe	
Pigment Orange 64	1	5
Solvent Orange 60	1	
Solvent Orange 106	1	
Solvent Orange 111	1	10
Pigment Red 48:3	2	
Pigment Red 101	2	
Pigment Red 178	2	
Solvent Red 52	2	15
Solvent Red 111	2	
Solvent Red 135	2	
Solvent Red 179	2	
Pigment Green 7	3	20
Pigment Green 50	3	
Solvent Green 3	3	
Solvent Green 20	3	
Pigment Blue 15	4	25
Pigment Blue 29	4	
Pigment Blue 36	4	
Pigment Yellow 93	5	
Pigment Yellow 150	5	
Pigment Yellow 184	5	30
Solvent Yellow 21	5	
Solvent Yellow 93	5	
Pigment Brown 24	5	
Solvent Violet 46	6	35
Solvent Violet 13	6	

[0191] Bevorzugte Konzentrationsbereiche der hier genannten Farbmittel sind Tabelle 1 zu entnehmen.

[0192] Zur Erzielung eines Schwarz müssen mindestens zwei Farbmittel ausgewählt werden, wobei diese nicht alle zu derselben Gruppe gehören dürfen. Es muß demnach mindestens je ein Farbmittel aus mindestens zwei der Gruppen ausgewählt werden. Es können Farbmittel aus folgenden Gruppen kombiniert werden:

- a) 2 + 3
- b) 1 + 6
- c) 5 + 6
- d) 4 + 5
- e) 4 + 5 + 1
- f) 4 + 5 + 2

[0193] Weiterhin kann jedes lösliche Farbmittel (also jeder Farbstoff, wird gemäß C.I. als "Solvent. . ." bezeichnet) der Gruppen 2, 3, 4 und 6 sowie jedes lösliche braune Farbmittel der Gruppe 5 zur Erzielung eines Schwarz verwendet werden, sofern man es in der genannten maximalen Konzentration (Obergrenze) einsetzt. Außerdem lässt sich ein Schwarz auch durch Kombination von mindestens je einem Farbmittel aus allen Gruppen 1 bis 6 erzeugen; also mindestens je ein Farbmittel aus jeder der sechs Gruppen.

[0194] Bevorzugt ist ein derartiges Schwarz gekennzeichnet durch einen Wert $L^* < 20$, gemessen nach DIN 5033 und ausgewertet nach DIN 6173.

[0195] Bevorzugte Farbmittelkombinationen zur Erzielung eines Schwarz sind z. B.:

- C.I. Solvent Green 3 + C.I. Solvent Red 179, und
- C.I. Solvent Green 20 + C.I. Solvent Red 111,
- sowie Mischungen dieser Farbmittel, in denen mindestens ein rotes und mindestens ein grünes Farbmittel enthalten ist.

[0196] Bevorzugt betragen die Konzentrationen für Solvent Green 3 und Solvent Red 179 jeweils 0,01 bis 0,2, insbesondere jeweils 0,03 bis 0,12 Gew.-%, und für Solvent Green 20 und Solvent Red 111 jeweils 0,05 bis 0,5, insbesondere jeweils 0,1 bis 0,4 Gew.-%, bezogen auf das Formteil I.

[0197] Formteil II (laserabsorbierend)

Tabelle 4

geeignete Farbmittel für laserabsorbierende, teilkristalline oder kristalline, schwarze Polymere (z. B. PA, PBT, POM, PP)

Farbmittel	bevorzugte Konz.	besonders bevorzug.
	[Gew.-%]	Konz. [Gew.-%]
Ruß	mindestens 0,01	mindestens 0,1
Knochenkohle	mindestens 0,01	mindestens 0,1

[0198] Zur Erzielung eines Schwarz muß mindestens eines der genannten Farbmittel ausgewählt werden. Bevorzugt ist Ruß Printex®60.

- Anwendung 2: beide Formteile I und II aus teilkristallinen oder kristallinen Polymeren wie Polyamid, Polybutylenterephthalat, Polyoxymethylen oder Polypropylen; gewünschter Farbeindruck beider Formteile: rot

[0199] Formteil I (lasertransparent): Geeignet ist z. B. jedes der Farbmittel aus Gruppe 2 von Tabelle 3, bevorzugt in Konzentrationen von 0,01 bis 1, insbesondere 0,01 bis 0,5 Gew.-%.

- [0200] Formteil II (laserabsorbierend): Geeignet ist beispielsweise Bayferrox 665, eine Mischung aus C.I. Pigment Red 101 und C.I. Pigment Black 11. Das Bayferrox® 665 wird bevorzugt in Konzentrationen von 0,5 bis 3 Gew.-% verwendet. Ebenso ist jedes der Farbmittel aus Gruppe 2 von Tabelle 3 geeignet, wobei jedoch bevorzugt für das laserabsorbierende Formteil II höhere Konzentrationen verwendet werden als in Tabelle 1 für das lasertransparente Formteil I angegeben.

- Anwendung 3: beide Formteile I und II aus teilkristallinen oder kristallinen Polymeren wie Polyamid, Polybutylenterephthalat, Polyoxymethylen oder Polypropylen; gewünschter Farbeindruck beider Formteile: blau

[0201] Formteil I (lasertransparent): Geeignet ist z. B. jedes der Farbmittel aus Gruppe 4 von Tabelle 3, bevorzugt in Konzentrationen von 0,015 bis 2, insbesondere 0,015 bis 1 Gew.-%.

- [0202] Formteil II (laserabsorbierend): Geeignet ist beispielsweise C.I. Pigment Blue 15, bevorzugt in Konzentrationen von 1 bis 3 Gew.-%. Ebenso ist jedes der Farbmittel aus Gruppe 4 von Tabelle 3 geeignet, wobei jedoch bevorzugt für das laserabsorbierende Formteil II höhere Konzentrationen verwendet werden als in Tabelle 1 für das lasertransparente Formteil I angegeben.

- Anwendung 4: beide Formteile I und II aus teilkristallinen oder kristallinen Polymeren wie Polyamid, Polybutylenterephthalat, Polyoxymethylen oder Polypropylen; gewünschter Farbeindruck beider Formteile: grün

[0203] Formteil I (lasertransparent): Geeignet ist z. B. jedes der Farbmittel aus Gruppe 3 von Tabelle 3, bevorzugt in Konzentrationen von 0,0005 bis 1, insbesondere 0,0005 bis 0,5 Gew.-%.

- [0204] Formteil II (laserabsorbierend): Geeignet ist beispielsweise C.I. Pigment Green 7, bevorzugt in Konzentrationen von jeweils 1 bis 3 Gew.-%. Ebenso ist jedes der Farbmittel aus Gruppe 3 von Tabelle 3 geeignet, wobei jedoch bevorzugt für das laserabsorbierende Formteil II höhere Konzentrationen verwendet werden als in Tabelle 1 für das lasertransparente Formteil I angegeben.

- Anwendung 5: beide Formteile I und II aus amorphen Polymeren wie Polystyrol, Styrol-Acrylnitril-Copolymer oder anderen Styrolcopolymeren, Polysulfonen, Polyethersulfonen, Polymethylmethacrylat, sowie deren Blends; gewünschter Farbeindruck: schwarz

[0205] Formteil I (lasertransparent): Geeignet ist z. B. C.I. Solvent Yellow 93 zusammen mit C.I. Solvent Violet 13. Die bevorzugten Konzentrationen sind für Solvent Yellow 93 von 0,1 bis 0,2, insbesondere etwa 0,15 Gew.-% und für Solvent Violet 13 von 0,25 bis 0,4, insbesondere etwa 0,325 Gew.-%.

- [0206] Formteil II (laserabsorbierend): Geeignet ist beispielsweise Ruß, bevorzugt in Konzentrationen von mindestens 0,01 Gew.-%. Besonders bevorzugt verwendet man den Ruß Printex® 60.

[0207] Die vorstehenden Anwendungen 1 bis 5 zeigen beispielhaft, wie der Fachmann aus den genannten Farbmitteln je nach Art der Polymere A und B und je nach gewünschtem Farbeindruck die geeigneten Farbmittel und die geeigneten Konzentrationen auswählen kann. Es versteht sich, daß über die genannten Anwendungen 1 bis 5 hinaus auch andere Farbmittel-Auswahlen möglich und sinnvoll sind. Eine derartige Auswahl kann der Fachmann anhand der gegebenen Hinweise und Anwendungsbeispiele leicht selbst vornehmen.

[0208] Sofern es sich bei den Farbmitteln um Pigmente handelt, weisen diese im allgemeinen einen mittleren Teilchendurchmesser von 0,01 bis 100 Mikrometer, bevorzugt von 0,01 bis 10 Mikrometer auf. Der mittlere Teilchendurchmesser kann z. B. mittels Elektronenmikroskopie (Lichtstreuung) oder Messung der Sedimentationsgeschwindigkeit bestimmt werden.

[0209] Die Farbmittel können mit dem Polymeren A bzw. B in üblicher Weise vermischt werden. Beispielsweise kann man Polymer und Farbmittel unter Aufschmelzen des Polymeren in einem Extruder, Banbury-Mischer, Knetter, Walzenstuhl oder Kalandar vermischen. Die Komponenten können jedoch auch "kalt" verwendet werden und das pulverige oder aus Granulaten bestehende Gemisch wird erst bei der Verarbeitung aufgeschmolzen und homogenisiert.

[0210] Bevorzugt werden die Komponenten, gegebenenfalls mit den erwähnten Zusatzstoffen, in einem Extruder oder

einer anderen Mischvorrichtung bei Temperaturen von 100 bis 320°C unter Aufschmelzen des thermoplastischen Polymeren vermischt, und ausgetragen. Die Verwendung eines Extruders ist besonders bevorzugt, insbesondere eines gleichsinnig drehenden, dichtkämmernden Zweischneckenextruders.

[0211] Insbesondere kann man auch zunächst das oder die Farbmittel mit einer vergleichsweise geringen Menge des Polymeren abmischen, wodurch ein Farbmittelkonzentrat (sog. Masterbatch) entsteht. In der Regel enthält ein Masterbatch 0,005 bis 30 Gew.-% Farbmittel. Das Farbmittel-freie Polymere wird dann mit einer definierten Menge des Masterbatches abgemischt, wodurch das fertige, eingefärbte Polymer A bzw. B entsteht. Die Vorteile der Einfärbung mit Masterbatches liegen insbesondere in der besseren Dosierbarkeit, der genaueren Farbeinstellung und der homogenen Verteilung des Farbmittels im eingefärbten Polymeren. Ein Masterbatch kann eines oder mehrere der genannten Farbmittel enthalten. Daraus ergibt sich, daß zum Einfärben des Polymeren ein oder mehrere Masterbatches erforderlich sein können.

[0212] Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens gegenüber herkömmlichen Verbindungsverfahren wie Heizelement-, Vibrations-, Rotationsschweißen, Kleben oder Nieten sind insbesondere:

- keine mechanische Belastung empfindlicher Bauteile, die im zusammengesetzten Formteil III eingekapselt sind (z. B. Elektronikbauteile, mechanische oder optische Bauteile), wie sie beim Vibrations- oder Rotationschweißen auftritt
- keine Probleme mit auf Heizelementen anhaftender Polymerschmelze wie beim Heizelementschweißen
- geringe, örtlich begrenzte Wärmebelastung der Polymeren, daher auch für temperaturempfindliche Formteile geeignet
- kein großflächiger Schmelzeaustritt, kein Blasenwerfen an der Schweißnaht
- keine Berührung zwischen Schweißvorrichtung und den zu verbindenden Formteilen, daher nahezu verschleißfrei
- hohe Flexibilität und Integrationsfähigkeit in bestehende Fertigungsprozesse
- keine Verwendung von Lösungsmitteln wie beim Kleben
- Schweißnaht ist sehr glatt und ebenmäßig und genügt daher hohen optischen Anforderungen
- auch Hochtemperatur-Thermoplaste sind schweißbar
- auch Reparaturschweißungen an bereits verschweißten zusammengesetzten Formteilen sind möglich.

[0213] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich aus zwei oder mehr einzelnen Formteilen I und II zusammengesetzte Formteile III aller Art herstellen.

[0214] Solche zusammengesetzten Formteile III sind insbesondere Gehäuse, Behälter, Verpackungen, Gebrauchsgegenstände, Bauelemente, Befestigungselemente, etc. Das Verfahren eignet sich besonders zur Herstellung zusammengesetzter Formteile, die weitere Bauteile enthalten. Solche weiteren Bauteile können z. B. mechanische (incl. feinmechanische), elektrische, elektronische, optische, akustische oder sonstige Bauteile aus Metallen, Gläsern, Keramiken, Polymeren, Gummi oder anderen Werkstoffen sein.

[0215] Beispiele solcher zusammengesetzten Formteile III sind:

- Gehäuse für Kfz-Elektrik und -Elektronik, z. B. Airbagsteuerung, Antiblockiersystem, Stabilitätskontrolle ESP, elektronische Schließanlagen, Sensoren für Ölstand und Öldruck, Temperatur- und Druck-Sensoren
- Funkschlüssel, Fahrberechtigungssysteme
- herkömmliche Kfz-Schließanlagen
- Schalldämpfer
- Kfz-Schaltungsgehäuse
- Gehäuse/Einfassungen für Lampen (auch Lampen in Kfz)
- Ansaugrohre, Luftführungsrohre, Luftansaugschläuche
- Kühlwasserkästen in Kfz
- Stoßfänger, insbesondere Verschweißen der Karosserie-Seitenteile mit dem Stoßfänger, Verschweißen des Trägereils mit der Außenhaut, Anschweißen von Befestigungselementen)
- Behälter, die hohen Dichtigkeitsanforderungen genügen müssen, z. B. Tanks und Reservoirs für Feststoffe, Flüssigkeiten und Gase (auch Kfz-Kraftstofftanks)
- Filtergehäuse, die hohen Dichtigkeitsanforderungen genügen müssen, für feste, flüssige und gasförmige Medien, Aerosole etc., Luftfilter, Ölfilter
- Pumpengehäuse
- Verbindung von Leitungen für Flüssigkeiten bzw. Gase, die hohen Dichtigkeitsanforderungen genügen müssen, z. B. Schlauchverbindungen, Wellrohre
- Dichtschweißungen
- Befestigungselemente, z. B. Dübel
- Gaskartuschen und -patronen
- Zündkapseln, z. B. für Airbag-Treibladungen
- Hausfenster mit Rahmen und Fensterscheibe
- Maschinengehäuse, z. B. Bohrmaschinen, Sägen, Fräsen
- Gehäuse für elektronische Bauteile, z. B. Computerchips
- Sicherheits- und Meldeeinrichtungen, z. B. gekapselte IR-Sensoren, schlüssellose Türöffnungssysteme (Kartenleser, Keyless-Go-Cards)
- Lichtschranken
- Gerätegehäuse oder Behälter, die staub- oder wasserdicht sein sollen, z. B. wasserdichte Foto-, Video- und sonstige Kameras, Mikroskope

- Gerätegehäuse, die mit einem Schutzgas gefüllt sind und daher gasdicht sein sollen, z. B. optische Geräte wie Mikroskope, Kameras und Kameraobjektive, Ferngläser
 - Dosiereinrichtungen im technischen und medizinischen Bereich
 - Brillen
 - 5 - Verpackungen, z. B. Folien + Spritzgussformteile
 - Folienhandschuhe
 - Geräte in der Medizintechnik
 - Feuerzeuge.
- 10 [0216] Außerdem kann das erfindungsgemäße Verfahren beispielsweise eingesetzt werden
- zum Verbinden schwer verbindbarer Werkstoffe, z. B. Hart-Weich-Verbindungen, Verbinden von Hochtemperaturthermoplasten
 - zum Fixieren von Verkleidungen, Abdeckungen, Deckeln, Funktionsteilen, usw. z. B. in Kfz, beispielsweise Sitz-
 - 15 - lehn, Rückenlehnen, Hutablagen, Teppiche, Bodenauskleidungen, Armaturentafeleinbauten, Türverkleidungen, Lüftungssysteme, Heckverkleidungen, Innenverkleidungen des Kofferraums
 - zur Erzeugung definierter Spalte, z. B. für die Mikrosystemtechnik
 - zum Verbinden nur partiell verbundener Komponenten, z. B. als Ersatz für Nieten
 - zum Einbau von Sollbruchstellen, z. B. um eine orts aufgelöste mechanische Belastbarkeit zu erzielen
 - 20 - für textile Anwendungen, z. B. zur Fixierung oder Verbindung von Geweben, wie Ölfiler, Filze, Vliese, Teppiche
 - für Reparaturschweißungen an bereits verschweißten Formteilen.

[0217] Das laserabsorbierende Formteil II kann vor oder nach dem Verbinden mit dem Formteil I durch energiereiche Strahlung markiert oder beschriftet werden, indem eine zur Markierung bzw. Beschriftung von thermoplastischen Polymeren geeignete energiereiche Strahlung direkt auf das Formteil II auftrifft. Bei Verwendung von Laserstrahlung spricht man von Laserbeschriftung.

[0218] Damit auf einem Kunststoff-Formkörper eine hochwertige Markierung bzw. Beschriftung entsteht, muß die Absorption der energiereichen Strahlung, etwa Laserstrahlung, eine Farbumschlagreaktion bewirken. Beim Laserbeschriften unterscheidet man zwei Verfahren, das Masken(Projektions-) und das Strahlablenkungsbeschriften (Scannen des Laserstrahls). Beim Maskenbeschriften werden gepulste Laser eingesetzt. Ein Laserstrahl mit hinreichend großer Apertur beleuchtet eine Maske, welche die gesamte zu übertragende Information enthält. Die Maske wird mit einer Linse auf die zu beschriftende Oberfläche abgebildet, die Information kann mit einem einzigen Laserpuls auf das Werkstück aufgebracht werden. Bei großen Bildern kann die Maske mit mehreren Pulsen abgescannet werden. Die maximale Größe des Beschriftungsfeldes wird durch die notwendige Energiedichte beschränkt. Das Projektionsverfahren erlaubt damit schnelle Beschriftungen; da eine Maske erstellt werden muß, ist es jedoch nicht so flexibel. Bei der Strahlablenkungsbeschriftung wird der Laserstrahl über zwei bewegliche Spiegel und eine Planfeldlinse auf das zu beschriftende Werkstück gelenkt.

[0219] Als lasersensibilisierende Maßnahmen, die ein Laserbeschriften ermöglichen, sind gebräuchlich: Zugabe von Farbmitteln, Zusatz von toxischen Arsen- oder Cd-Verbindungen, Zugabe geeigneter Monomere bei der Copolymerisation, Beschichten des Substrats mit speziellen Lack- und Farbfilmen, Tinten etc. Üblich ist die Einlagerung von Ruß (DE-A 29 36 926) oder Knochenkohle (EP-A 522 370) oder von Antimontrioxid in thermoplastische Elastomere.

[0220] Spezielle Kunststoffadditive mit hohem Absorptionsvermögen, insbesondere für die Wellenlänge des Nd : YAG-Lasers, ermöglichen Markierungen mit hohem Kontrast, guter Konturschärfe und guter Abriebfestigkeit (C. Herkt-Maetzky, Kunststoffe 81 (1991) 4). Weitere Verfahren arbeiten mit strahlungsempfindlichen ausbleichbaren Zusatzstoffen (und evtl. zusätzlichen, weniger strahlungsempfindlichen nicht verfärbaren Verbindungen). Durch Bestrahlung werden dann die strahlungsempfindlichen Farbstoffe zerstört und an den bestrahlten Stellen verbleibt dann die Hintergrund- oder Komplementärfarbe der Polymermatrix und es entsteht eine visuelle bunte Kontrastmarkierung. Solche Farbumschläge führen zu guten Kontrasten (EP-A 327 508). Kunststoffe, die handelsübliche farbige Pigmente enthalten, lassen sich mit dem frequenzverdoppelten Nd : YAG-Laser teilweise beschriften, da eine große Zahl von Pigmenten und Farbstoffen bei 532 nm absorbiert. Die Pigmente werden ausgebleicht mit der Folge eines Farbumschlags. Durch Zusatz von modifizierten Glimmerpigmenten können Formmassen hergestellt werden, die mit dem CO₂-Laser beschriftbar sind (C. Herkt-Maetzky, Kunststoffe 81 (1991) 4). Ebenso möglich sind Verfahren, bei denen auf einem Trägermaterial Pigmente aufgebracht sind, die mit Hilfe des Lasers auf thermischem Wege in die Oberfläche eingeschmolzen werden (EP-A 419 377). Gemäß der EP 400 305 kann man Kupferhydroxyphosphate und andere farblose Additive wie Molybdänsulfid einsetzen, um die Beschriftbarkeit, insbesondere von Polyestern zu verbessern. Weitere Maßnahmen zur Verbesserung der Laserbeschriftbarkeit findet der Fachmann in der EP-A 249 082 und WO 95/01580, sowie der EP-A 954 447.

[0221] Die beim Beschriften des Formteils II eingesetzte energiereiche Strahlung hat im allgemeinen eine Wellenlänge im Bereich von 150 bis 1500, vorzugsweise im Bereich von 150 bis 1100 nm. Beispielsweise seien hier CO₂-Laser (10600 nm) und Nd : YAG-Laser (1064 bzw. 532 nm) oder UV-Laser erwähnt, wobei letztere insbesondere Excimerlaser mit folgenden Wellenlängen sind:

F ₂ -Excimerlaser	157 nm
ArF-Excimerlaser	193 nm
KrCl-Excimerlaser	222 nm
KrF-Excimerlaser	248 nm
XeCl-Excimerlaser	308 nm

sowie frequenzvervielfachte Nd : YAG-Laser mit Wellenlängen von 355 nm (frequenzverdreifacht) oder 266 nm (frequenzvervierfacht).

[0222] Besonders bevorzugt werden Nd : YAG-Laser (1064 bzw. 532 nm), KrF-Laser (248 nm) und XeCl-Laser (308 nm). 5

[0223] Die Energiedichten der zur Markierung bzw. Beschriftung eingesetzten Laser liegen im allgemeinen im Bereich von 0,3 mJ/cm² bis 50 J/cm² vorzugsweise 0,5 mJ/cm² bis 20 J/cm² und besonders bevorzugt 1 mJ/cm² bis 10 J/cm².

[0224] Bei der Verwendung von gepulsten Lasern liegt die Pulsfrequenz im allgemeinen im Bereich von 0,1 bis 10 000, vorzugsweise von 0,5 bis 5000 und insbesondere von 1 bis 1000 Hz und die Pulslängen (Zeitdauer der einzelnen Pulse) im Bereich von 0,1 bis 1000, vorzugsweise von 0,5 bis 500 und besonders bevorzugt von 1 bis 100 ns. Abhängig von der Energiedichte des verwendeten Lasers, der Pulslänge und der Art des bestrahlten Formkörpers reichen zur Erzielung guter Beschriftungen im allgemeinen 1 bis 20000, vorzugsweise 1 bis 5000 und insbesondere 1 bis 3000 Pulse aus. 10

[0225] Entsprechende Laser, die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können, sind kommerziell erhältlich. 15

[0226] Excimerlaser sind besonders gut geeignet für die Projektion (Maskenverfahren). Es ist aber auch möglich, den Strahl mit beweglichen Spiegeln zu führen (Scannen). Mit homogenem Strahlquerschnitt ist die Bestrahlung einer Maske von etwa 2 cm × 2 cm möglich. Durch Verwendung geeigneter Optiken kann der Strahlquerschnitt aber auch weiter aufgeweitet werden. Mit Excimerlasern kann schon mit nur einem Puls gut beschriftet werden (bei entsprechend angepaßter Energiedichte), so daß im Vergleich zu Nd : YAG-Lasern auch sehr schnelle Beschriftungen herstellbar sind. Bei der Serienfertigung von Spritzgußteilen z. B. muß die Beschriftungszeit kleiner als die Spritzgußzeit (< ca. 30 s) geteilt durch die Anzahl der Formnester sein. Daraus folgt, daß in diesen Fällen die spritzgegossenen Formen mit hohen Geschwindigkeiten beschriftet werden müssen. Solche hohen Geschwindigkeiten sind mit dem Nd : YAG-Laser teilweise nicht möglich, sondern nur mit 1-Puls-Maskenbeschuß erreichbar. 20

[0227] Noch höhere Anforderungen an die Beschriftungsgeschwindigkeit stellen kontinuierliche Prozesse wie z. B. die Proflextrusion mit Materialgeschwindigkeiten von mehreren m/s. Hierfür reichen selbst hohe Schreibgeschwindigkeiten von Nd : YAG-Lasern nicht mehr aus. 25

[0228] Als Strahlungsquellen zur Beschriftung können weiterhin auch kontinuierliche UV-Lampen wie Hg-, Xe- oder Deuteriumlampen eingesetzt werden. Auch derartige Produkte sind kommerziell erhältlich.

[0229] Das erfindungsgemäße Verfahren erfordert geringere Farbmittelmengen als die Verfahren des Standes der Technik. Es spart damit Farbmittelkosten ein und vermeidet weiterhin die eingangs erwähnten Probleme, die beim Einarbeiten größerer Farbmittelmengen in Polymere auftreten können. Insbesondere ermöglicht es das Laserschweißen von einzelnen Formteilen zu zusammengesetzten Formteilen, die trotz der geringen Farbmittelmengen optisch homogen (ungefähr gleichfarbig) sind. Es lassen sich nicht nur schwarze, sondern auch farbige (bunte) zusammengesetzte Formteile herstellen. Die Schweißnaht hat eine sehr gute Dichtigkeit gegen Flüssigkeiten und Gase. Sie ist außerdem glatt und ebenmäßig, und genügt hohen optischen bzw. ästhetischen Anforderungen. 30 35

Beispiele

[0230] Verwendete Polymere A bzw. B: 40

[0231] Die in Tabelle 6 verwendeten Polymerbezeichnungen haben folgende Bedeutung:

[0232] PA66 GF30: Polyamid 66 (Polyhexamethylenadipinsäureamid) mit einer Viskositätszahl VZ von 150 ml/g, gemessen als 0,5 gew.-%ige Lösung in 96 gew.-%iger Schwefelsäure bei 25°C nach ISO 307, wurde mit Glasfasern der Firma OCF, Typ 123D10P, Durchmesser 10 Mikrometer, abgemischt. Der Glasfaseranteil betrug 30 Gew.-%. Die VZ des glasfaserhaltigen Polyamids betrug 145 ml/g, gemessen wie zuvor beschrieben. 45

[0233] PBT GF30: Polybutylenterephthalat mit einer Viskositätszahl VZ von 130 ml/g, gemessen als 0,5 gew.-%ige Lösung in einer 1 : 1-Mischung Phenol/o-Chlorbenzol bei 25°C nach ISO 1183, wurde mit Glasfasern der Firma PPG, Typ 3565, Durchmesser 10 Mikrometer, abgemischt. Der Glasfaseranteil betrug 30 Gew.-%. Die VZ des glasfaserhaltigen PBT betrug 105 ml/g, gemessen wie zuvor beschrieben.

[0234] PA66: Polyamid 66 (Polyhexamethylenadipinsäureamid) ohne Glasfasern, mit einer Viskositätszahl von 150 ml/g, gemessen als 0,5 gew.-%ige Lösung in 96 gew.-%iger Schwefelsäure bei 25°C nach ISO 307. 50

[0235] PA6 GF30: Polyamid 6 (Polycaprolactam) mit einer Viskositätszahl VZ von 150 ml/g, gemessen als 0,5 gew.-%ige Lösung in 96 gew.-%iger Schwefelsäure bei 25°C nach ISO 307, wurde mit Glasfasern der Firma OCF, Typ 123D10P, Durchmesser 10 Mikrometer, abgemischt. Der Glasfaseranteil betrug 30 Gew.-%. Die VZ des glasfaserhaltigen Polyamids betrug 145 ml/g, gemessen wie zuvor beschrieben. 55

[0236] PP: Polypropylen-Homopolymerisat ohne Glasfasern, mit einer Melt Flow Rate MFR von 1,8 g/10 min, bestimmt nach ISO 1133 bei 230°C und 2,16 kg Belastung.

Verwendete Farbmittel

[0237] Es wurden die in Tabelle 6 genannten Farbmittel, definiert durch ihre C.I.-Bezeichnung, verwendet. In allen Fällen wurden handelsübliche Qualitäten eingesetzt. 60

[0238] Als Ruß wurde Printex® 60 von Degussa verwendet. Tabelle 5 fasst die Eigenschaften des Rußes zusammen. 65

Tabelle 5

Eigenschaften des verwendeten Rußes

5		Printex® 60
	Porenvolumen (DBP-Absorption, gemäß DIN 52601) [ml/100 g]	116
10	spezifische Oberfläche (nach BET, gemäß DIN 60132) [m ² /g]	115
	pH-Wert (1 g suspendiert in 20 ml Wasser, 23°C)	9,5
15	mittlere Primärteilchengröße [nm]	21

Abmischung der Polymere mit den Farbmitteln und Herstellung der zu verschweißenden Probekörper

[0239] Die Polymere wurden in üblicher Weise in einem Zweischnellenextruder mit den Farbmitteln abgemischt. Art und Konzentrationen der Polymere bzw. Farbmittel gehen aus Tabelle 6 hervor. Man erhielt eingefärbte Polymergranulate.

[0240] Aus den Polymergranulaten wurden in bekannter Weise auf einer Spritzgußmaschine streifenförmige Probekörper mit den Abmessungen 80 × 28 × 2 mm hergestellt.

25 Verwendete Laserschweißungsanlage

[0241] Die Schweißungen wurden nach dem Durchstrahlungslaserschweißen-Verfahren vorgenommen. Es wurde eine Anlage zur Laserbeschriftung verwendet, die im continuous wave (cw)-Modus betrieben wurde. Die konstant gehaltenen Parameter waren wie folgt:

30 Laseranlage: Nd : YAG-Beschriftungslaser Typ FOBALAS 94 S von Fa. Foba, Lüdenscheid, DE

Wellenlänge: 1064 nm

Objektivbrennweite: 160 mm

Fokusabstand: 55 mm

Blendenweite: 5,0 mm

35 Lampenstrom: 26 A

mittl. Strahlleistung: 35 W.

Verschweißen der Probekörper

40 [0242] Die lasertransparenten bzw. laserabsorbierenden, jeweils 2 mm dicken streifenförmigen Probekörper wurden vor dem Schweißen mindestens 12 Stunden bei 80°C im Vakuum getrocknet.

[0243] Danach wurden je ein lasertransparenter Probekörper und ein laserabsorbierender Probekörper an ihren 80 mm-Längsseiten durch Aufeinanderlegen unter leichtem Druck überlappend angeordnet, wobei der laserabsorbierende Probekörper unten lag. Die Breite der Überlappung betrug 10 mm.

45 [0244] Die Schweißung erfolgte mit einem Randabstand von je ca. 5 mm zu beiden Rändern, also etwa in der Mitte der Überlappungszone, als Schweißlinie parallel zu den Rändern. Der Laserstrahl traf zunächst auf den lasertransparenten und dann auf den laserabsorbierenden Probekörper und wurde kontinuierlich über die Probekörper bewegt.

[0245] Die Bewegungsgeschwindigkeit v_{\max} des Laserstrahls ist in Tabelle 6 angegeben.

50 Prüfung der verschweißten Probekörper

[0246] Die miteinander verschweißten Probekörper wurden einem Zugversuch in Anlehnung an ISO 527 unterworfen. Die Prüfgeschwindigkeit war 10 mm/min. Der Abstand der Klemmbacken betrug 100 mm. Als Ergebnis erhielt man die Scherfestigkeit in MPa, siehe Tabelle 6.

55 [0247] Die Schweißbarkeit wurde außer durch die Scherfestigkeit auch nach dem "Prinzip der maximalen Schweißgeschwindigkeit" beurteilt. Diese Vorgehensweise wurde gewählt, da in der Regel überlappt geschweißte Probekörper bei einer guten Verbindung nicht in der eigentlichen Schweißnaht, sondern im an die Schweißnaht angrenzenden Polymermaterial (also neben der Schweißnaht) versagen, z. B. reißen oder brechen. Eine Beurteilung der Schweißnaht allein anhand der Scherfestigkeit wäre daher unzureichend. Beim "Prinzip der maximalen Schweißgeschwindigkeit" wurde die Geschwindigkeit ermittelt, bei der es zu einem Übergang vom reinen Versagen der Schweißnaht zu einem reinen Versagen des Probekörpers kam. Diese "Übergangsgeschwindigkeit" v_{\max} war also die maximale Geschwindigkeit, mit der die Probekörper gerade noch verschweißt werden konnten, so dass das zusammengefügte Formteil neben der Schweißnaht und nicht die Schweißnaht selbst versagte: war $v \leq v_{\max}$, so brach der Probekörper neben der Schweißnaht, war $v > v_{\max}$, so brach die Schweißnaht selbst. Die Angabe von v_{\max} und der Scherfestigkeit bei v_{\max} ermöglichte somit eine eindeutige Differenzierung zwischen unterschiedlichen Probekörpermaterialien und -einfärbungen.

60 [0248] v_{\max} wurde ermittelt durch schrittweise Reduzierung der Schweißgeschwindigkeit bis zum Auftreten erster Materialbrüche. Als Schweißnahtfestigkeit wurde die davor bei Fügenahtbruch berechnete Scherfestigkeit angegeben.

65 [0249] Tabelle 6 fasst die Zusammensetzung der Probekörper und die Beurteilung der Schweißnaht zusammen. Die in

DE 100 54 859 A 1

Tabelle 6 genannten Farbmittelkonzentrationen in % sind Gew.-% und beziehen sich auf das jeweilige Formteil I bzw. II. In den Spalten 2 und 3 der Tabelle sind die Angaben entsprechend dem Tabellenkopf angeordnet.

Tabelle 6

Zusammensetzung der Probekörper und Beurteilung der Schweißnaht (So. = Solvent, Printex = Ruß Printex®, V = zum Vergleich, nb = nicht bestimmt)

Bsp.	Formteil I: Polymer A Farbmittel Farbeindruck 1)	Formteil II: Polymer B Farbmittel Farbeindruck 1)	I mit II ver- schweiß- bar?	Scher- festig- keit [MPa]	max. Schweiß- geschw. v _{max} [mm/s]
1	PA66 GF30 0,08 % So. Green 30,09 % So. Red 179 schwarz	PA66 GF30 0,1 % Printex 60 schwarz	ja	40	12
2	PA66 GF30 0,04 % So. Green 3 0,045 % So. Red 179 schwarz	PA66 GF30 0,1 % Printex 60 schwarz	ja	40	12
3	PBT GF30 0,08 % So. Green 3 0,09 % So. Red 179 schwarz	PBT GF30 0,1 % Printex 60 schwarz	ja	40	5
4	PBT GF30 0,04 % So. Green 3 0,045 % So. Red 179 schwarz	PBT GF30 0,1 % Printex 60 schwarz	ja	40	5
5	PA66 0,08 % So. Green 3 0,09 % So. Red 179 schwarz	PA66 0,1 % Printex 60 schwarz	ja	40	20
6	PA6 GF30 0,08 % So. Green 3 0,09 % So. Red 179 schwarz	PA6 GF300,1 % Printex 60 schwarz	ja	40	20
7	PA6 GF30 0,08 % So. Green 3 0,09 % So. Red 179 schwarz	PA66 GF30 0,1 % Printex 60 schwarz	ja	40	20
8	PA66 GF30 0,2 % So. Green 200,25 % So.Red 111 schwarz	PA66 GF30 0,1 % Printex 60 schwarz	ja	40	12
9	PP 0,08 % So. Green 3 0,09 % So. Red 179 schwarz	PP 0,2 % Printex 60 schwarz	ja	16	20

5	1V	PA66 GF30 keine Farbmittel- natur	PA66 GF30 0,1 % Printex 60schwarz	ja	44	10
10	2V	PA66 GF30 0,1 % Printex 60schwarz	PA66 GF30 0,1 % Printex 60 schwarz	nein	nb	nb
15	3V	PA66 GF30 0,01 % Printex 60 schwarz	PA66 GF300,1 % Printex 60 schwarz	nein	nb	nb
20	4V	PA66 GF30 0,02 % Nigrosin schwarz	PA66 GF30 0,1 % Printex 60 schwarz	nein	nb	nb
25	5V	PA66 GF30 0,1 % Nigrosin schwarz	PA66 GF30 0,1 % Printex 60 schwarz	nein	nb	nb
30	6V	PBT GF30 keine Farbmittel natur	PBT GF30 0,1 % Printex 60 schwarz	ja	40	3,5
35	7V	PBT GF30 0,1 % Printex 60 schwarz	PBT GF30 0,1 % Printex 60 schwarz	nein	nb	nb
	8V	PBT GF30 0,01 % Printex 60 grau	PBT GF30 0,1 % Printex 60 schwarz	nein	nb	nb
	9V	PP keine Farbmittel natur	PP 0,2 % Printex 60 schwarz	ja	16	17

1) Farbeindruck des Formteils (Probekörpers) auf das menschliche Auge

Erläuterung

[0250] Die Tabelle zeigt, daß sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zusammengesetzte Formteile herstellen lassen, die im Unterschied zu den Verfahren des Standes der Technik farblich homogen sind. Im Unterschied zur DE-A 195 10 493, derzufolge das laserabsorbierende Formteil 1 bis 2 Gew.-% Farbmittel enthalten muß, kommt das erfindungsgemäße Verfahren mit nur 0,1 Gew.-% Farbmittel (Ruß) im laserabsorbierenden Formteil aus, also mit einem Zehntel dieser Menge.

[0251] Das Verfahren ermöglicht das Verbinden von Formteilen aus gleichen Polymeren (Beispiele 1 bis 6 und 8 bis 9) oder aus verschiedenen Polymeren (PA 6 mit PA 66, Beispiel 7).

[0252] Die Probekörper des Vergleichsbeispiels 1V lassen sich zwar verschweißen, jedoch hat das fertige zusammengesetzte Formteil verschiedene Farben, ist also farblich inhomogen.

[0253] Die Probekörper der Vergleichsbeispiele 2V bis 5V sowie 7V sind zwar einheitlich schwarz (ein daraus zusammengesetzter Formteil wäre demnach farblich homogen schwarz/schwarz), jedoch lassen sie sich nicht verschweißen.

[0254] Vergleichsbeispiel 2V zeigt für glasfaserverstärktes PA 66, daß Ruß als Farbmittel für das lasertransparente Formteil I ungeeignet ist. Vergleichsbeispiel 3V wiederholt Vergleichsbeispiel 2V, wobei jedoch die Konzentration des "störenden" Rußes im lasertransparenten Formteil I von 0,1 auf 0,01% reduziert wurde. Auch diese Maßnahme führt nicht zum Erfolg. Entsprechendes gilt für PBT, Vergleichsbeispiele 7V und 8V. Das fertige Formteil von Vergleichsbeispiel 8V ist darüberhinaus aufgrund der verringerten Rußkonzentration im Formteil I farblich inhomogen (grau/schwarz).

[0255] Ein Ersatz des Rußes im Formteil I durch den Schwarzfarbstoff Nigrosin in verschiedenen Konzentrationen (Vergleichsbeispiele 4V und 5V) erhält zwar den einheitlichen Farbeindruck schwarz/schwarz, führt jedoch nicht zur erwünschten Verschweißbarkeit.

[0256] Die Vergleichsbeispiele 6V und 9V ergeben zusammengesetzte Formteile, die jeweils farblich inhomogen sind. Darüberhinaus bedeutet die geringe maximale Schweißgeschwindigkeit von nur 3,5 mm/s in Beispiel 6V, daß die Produktivität gering ist: pro Zeiteinheit kann nur eine kurze Schweißnaht erzeugt werden.

1. Verfahren zum Verbinden eines Formteils I aus einem farbmittelhaltigen thermoplastischen Polymeren A mit einem Formteil II aus einem farbmittelhaltigen thermoplastischen Polymeren B durch Laserstrahlung, bei dem
 - 1) die Laserstrahlung an der zu verbindenden Stelle durch das Formteil I hindurchgeht und auf das Formteil II auftrifft,
 - 2) das Formteil I mindestens ein Farbmittel enthält, welches im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums selektiv absorbiert,
 - 3) die im Formteil I enthaltenen Farbmittel und deren Konzentrationen derart ausgewählt werden, daß das Formteil I an der zu verbindenden Stelle für die Laserstrahlung durchlässig ist,
 - 4) die im Formteil II enthaltenen Farbmittel und deren Konzentrationen derart ausgewählt werden, daß das Formteil II an der zu verbindenden Stelle die Laserstrahlung absorbiert,
 - 5) die in beiden Formteilen I und II enthaltenen Farbmittel und ihre Mengenanteile derart ausgewählt werden, daß die Formteile I und II einen für das menschliche Auge im wesentlichen gleichen Farbeindruck haben.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die im Formteil I enthaltenen Farbmittel ausgewählt sind aus C.I. Pigment Orange 64, C.I. Solvent Orange 60, C.I. Solvent Orange 106, C.I. Solvent Orange 111, C.I. Pigment Red 48, C.I. Pigment Red 101, C.I. Pigment Red 144, C.I. Pigment Red 166, C.I. Pigment Red 178, C.I. Pigment Red 254, C.I. Solvent Red 52, C.I. Solvent Red 111, C.I. Solvent Red 135, C.I. Solvent Red 179, C.I. Pigment Green 7, C.I. Pigment Green 17, C.I. Pigment Green 50, C.I. Solvent Green 3, C.I. Solvent Green 20, C.I. Pigment Blue 15, C.I. Pigment Blue 29, C.I. Pigment Blue 36, C.I. Pigment Yellow 93, C.I. Pigment Yellow 110, C.I. Pigment Yellow 150, C.I. Pigment Yellow 180, C.I. Pigment Yellow 184, C.I. Solvent Yellow 21, C.I. Solvent Yellow 93, C.I. Pigment Brown 24, C.I. Pigment Violet 19, C.I. Solvent Violet 13, C. T. und Solvent Violet 46.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß die im Formteil II enthaltenen Farbmittel ausgewählt sind aus Ruß, Knochenkohle, C.I. Pigment Black 11, und den für das Formteil I genannten Farbmitteln.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß im Falle schwarzer Formteile das Formteil I mindestens zwei der in Anspruch 2 genannten Farbmittel enthält.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Formteil I die Farbmittel
 - a) C.I. Solvent Green 3 und C.I. Solvent Red 179, oder
 - b) C.I. Solvent Green 20 und C.I. Solvent Red 111, oder
 - c) Mischungen dieser Farbmittel, in denen mindestens ein rotes und mindestens ein grünes Farbmittel enthalten ist, enthält.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Formteil II als Farbmittel Ruß oder Knochenkohle oder deren Mischung enthält.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die thermoplastischen Polymere A und B ausgewählt sind aus der Gruppe der Polyoxymethylene, Polycarbonate, Polyester, Polyolefine, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyamide, vinylaromatischen Polymere, Polyarylenether, Polyurethane, Polyisocyanurate, Polyharnstoffe, Polylactide, thermoplastischen Elastomere, halogenhaltigen Polymerisate, imidgruppenhaltige Polymere, Celluloseester, Silicon-Polymere, oder deren Mischungen, wobei die Polymere A und B gleich oder verschieden sein können.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Laserstrahlung eine Wellenlänge von 150 bis 11000 nm aufweist.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Formteil II vor oder nach dem Verbinden mit dem Formteil I durch energiereiche Strahlung markiert oder beschriftet wird, indem eine zur Markierung bzw. Beschriftung von thermoplastischen Polymeren geeignete energiereiche Strahlung direkt auf das Formteil II auftrifft.
10. Verwendung des Verfahrens gemäß den Ansprüchen 1 bis 9 zur Herstellung von zusammengesetzten Formteilen III, die aufgebaut sind aus zwei oder mehr einzelnen Formteilen I und II.
11. Zusammengesetzte Formteile III, die aufgebaut sind aus zwei oder mehr einzelnen Formteilen I und II, erhältlich nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 9.